

SÉRIE A, n° 3339

N° D'ORDRE :

4211

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GERMAINE CURIE née BUCHADER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA STIMULATION DE
LA PHOSPHORESCENCE PAR L'INFRA-ROUGE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1959 devant la Commission d'examen.

MM. DESTRIAU *Président.*

BARCHEWITZ..... }
FREYMANN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, N° 3339

N° D'ORDRE :

4211

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GERMAINE CURIE née BUCHADER

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STIMULATION DE
LA PHOSPHORESCENCE PAR L'INFRA-ROUGE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1959 devant la Commission d'examen.

MM. DESTRIAU	<i>Président.</i>
BARCHEWITZ.....	} <i>Examineurs.</i>
FREYMAN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	THILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHANOET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	GROUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ...	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			JELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

BLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale
BODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BOISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
C. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.)
FERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
AMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTAING		Physique générale.
ENNUIER		Physique (M.G.P.).	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.)
SOUCHAY	T	Chimie générale.	PULLMANN		Chimie théorique.
AGRAIN	T	Electrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Econométrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACO			M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
TIN	T	Mathématiques.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
M ^{me} LELONG - FER			ARNOULT	T	Physique (Orsay).
BRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHAPELLE	T	Physique (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
E. ROLLAND		Mécanique des fluides.	G. LUCAS	T	Géologie.
AMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Paris. Mon affectueuse reconnaissance s'adresse à tous les membres du laboratoire et tout particulièrement à MM. Maurice Curie et G. Destriau, qui le dirigent, ainsi qu'à D. Curie et J. Mattler.

J'exprime également ici ma gratitude à M. Barchewitz et à son équipe, notamment à M. Henry, pour l'aide si utile qu'ils m'ont apportée grâce aux techniques du Laboratoire d'Infra-Rouge.

MM. les Professeurs J. Janin et E. Grillot ont bien voulu me fournir les silicates et la plupart des sulfures phosphorescents utilisés au cours de cette étude ; je les en remercie vivement.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548804_0150

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STIMULATION DE LA PHOSPHORESCENCE PAR L'INFRA-ROUGE ⁽¹⁾

Par GERMAINE CURIE

SOMMAIRE

CHAPITRE PREMIER

Spectres de stimulation de divers corps phosphorescents : SrS, ZnS, etc.

ZnS(Cu, Pb), sensibilisé à l'I. R. par le plomb, donne une bande de stimulation dont le maximum est à $1,3\mu$. ZnS(Cu), exempt de plomb, est beaucoup moins sensible à l'I. R. et les monochromateurs à prismes utilisés précédemment n'avaient pas permis d'en tracer le spectre de stimulation : ils étaient insuffisamment lumineux. En utilisant un réseau concave de Rowland, la luminosité supérieure de cet appareil m'a permis d'obtenir le spectre de ZnS(Cu) : il présente la même bande à $1,3\mu$ qui n'est donc nullement caractéristique du plomb.

D'autres mesures ont été effectuées sur des $\text{SiO}_3\text{Ca(Pb, Mn)}$ qui sont aussi stimulables, mais contrairement aux sulfures ne présentent pas l'effet perturbateur d'extinction par I. R.

CHAPITRE II

Détermination des profondeurs des pièges présents dans les corps étudiés.

La méthode des courbes de thermoluminescence a été employée pour cela.

Dans le cas des ZnS(Cu), un modèle de pièges avait été proposé selon lequel l'électron était capturé dans le champ de deux charges substitutionnelles $+e$: en prenant pour distance de ces deux charges les positions de voisinage successives, on obtient différents groupes de pièges. En évitant soigneusement les

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 juin 1959 devant la Commission d'examen.

fluctuations de la vitesse de chauffe en cours d'expérience, j'ai pu mettre en évidence tous les groupes de pièges prévus par le modèle ci-dessus.

Les silicates de calcium ont aussi présenté de nombreux groupes de pièges,

CHAPITRE III

Abaissement des courbes de thermoluminescence produit par une irradiation I. R. préalable.

L'étude a été faite au moyen de filtres interférentiels I. R. ; l'emploi du réseau, pourtant déjà plus lumineux que les monochromateurs à prisme (chap. I^{er}) ne donnait pas un abaissement appréciable.

Les pièges les plus profonds sont les moins affectés par l'I. R.

L'efficacité de vidage des pièges est maximum pour la même radiation (1,3 μ dans ZnS) qui correspond au maximum du spectre de stimulation.

CHAPITRE IV

Abaissement du spectre de stimulation après attente ou chauffage préalable.

Après chauffage au-delà d'une certaine température (120° C pour ZnS(Cu, Pb)), aucune stimulation n'apparaît plus par 1,3 μ . Pourtant les pièges sont loin d'être vidés après cet échauffement.

CONCLUSIONS

Plusieurs hypothèses sont envisagées successivement pour décrire l'action de l'I. R. sur les ZnS et le rôle sensibilisateur du plomb. L'ensemble des résultats peut s'interpréter en admettant que l'I. R. amène les ions soufre sur un niveau métastable (transition intrabande dans la bande de valence).

INTRODUCTION

Au cours de cette introduction, l'on décrira d'abord les différents phénomènes qui se produisent lors de l'action d'une radiation de grande longueur d'onde sur un corps phosphorescent, ainsi que leur interprétation selon les idées actuelles. Cet exposé sera suivi d'une brève discussion des difficultés rencontrées ; le présent travail a été entrepris pour tenter d'éclaircir certaines de ces difficultés.

Modèle de cristal phosphorescent. — Le schéma des bandes, actuellement admis pour décrire les phénomènes de phosphorescence dans les sulfures de zinc ainsi que dans de très nombreux autres cristaux, est rappelé figure 1.

On figure d'abord la *bande de valence* (BV) et la *bande de conductibilité* (BC) du cristal de base. Dans un sulfure de zinc, la BV est identifiée, en première approximation, avec la bande des électrons de valence du soufre, tandis que l'excitation d'un électron sur la BC traduit son arrivée sur un niveau, normalement vide, du métal zinc. La distance de ces deux bandes correspond à la limite d'absorption fondamentale, qui dans les ZnS est de 3,7 eV.

Sur ce schéma, l'on porte les *centres luminogènes* (c) et les *pièges à électrons* (p). L'activateur cuivre produit dans les ZnS(Cu) des centres cuivre verts, à une hauteur d'environ 1,3 eV au-dessus de la bande de valence. L'émission lumineuse intervient lors de la recombinaison radiative des électrons de conductibilité avec les trous situés dans les centres cuivre vidés par l'excitation.

La capture d'un électron de conductibilité par l'un des pièges entraîne un retard dans l'émission lumineuse : celle-ci ne peut avoir lieu qu'une fois l'électron libéré du piège par absorption d'une énergie d'activation thermique ou optique.

S'il s'agit d'une activation thermique, l'énergie nécessaire étant empruntée au milieu cristallin environnant le piège, il y a *phosphorescence*. La durée de vie moyenne τ de l'électron dans le piège est donnée (Mott) par une loi de la forme :

$$\frac{I}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad s : \text{const.}$$

Le temps écoulé entre l'excitation du sulfure et l'émission lumineuse de phosphorescence est de l'ordre de grandeur de τ (à moins qu'il n'y ait eu *recapture* de l'électron libéré d'un premier piège), de sorte que l'analyse du déclin de la phosphorescence permet de remonter aux *profondeurs* E des différents pièges. L'étude de la thermoluminescence permet aussi d'atteindre ces profondeurs. De nombreux auteurs ont effectué des travaux sur ces questions et les résultats obtenus se recoupent convenablement. C'est ainsi que dans les ZnS(Cu), l'on trouve :

a) un groupe de pièges autour de $E \sim 0,28$ eV, numériquement très important mais dont la vie τ n'est que de 10^{-3} seconde environ à température ordinaire : par suite ce groupe sera déjà vide et ne contribuera pas à la phosphorescence, ni à la stimulation I. R., au cours de nos expériences ;

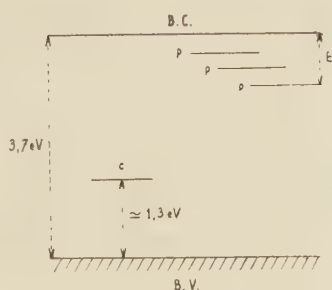


Fig. 1. — Niveaux d'énergie intervenant lors de la photoluminescence des sulfures phosphorescents.

b) divers groupes de pièges, sur lesquels nous reviendrons, dont les profondeurs varient de 0,5 à 0,8 eV, correspondant à des durées de vie à température ordinaire comprises entre la seconde et la journée : aussi ce sont ces derniers qui nous intéresseront.

Stimulation infra-rouge [7] [11] [35]. — Considérons un corps phosphorescent préalablement excité et possédant par suite de nombreux pièges remplis. Soumettons-le alors à une irradiation de grande longueur d'onde, telle que le quantum $h\nu$ soit de l'ordre de la profondeur des pièges et non de celle des centres : dans la majorité des corps phosphorescents, cette condition caractérise des radiations se trouvant dans le rouge et l'infra-rouge proche.

L'effet à prévoir d'une telle irradiation est une flambée de luminescence, due à la libération dans la bande de conductibilité d'un grand nombre d'électrons en provenance des pièges, suivie de la recombinaison avec les centres luminogènes d'une certaine proportion d'entre eux. Si l'irradiation infra-rouge se poursuit, cette stimulation (*accélération*) de la phosphorescence se maintient tant qu'il reste des pièges à vider, puis s'éteint.

Ce phénomène est effectivement observé expérimentalement, mais il est relativement faible dans la majorité des $\text{ZnS}(\text{Cu})$: car il s'accompagne d'un phénomène antagoniste important d'extinction. Les phosphores sensibles à l'infra-rouge comportent en général un activateur auxiliaire : $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$... La couleur de l'émission lumineuse sous excitation d'un $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$, ainsi que sous stimulation, est celle due à l'activateur principal cérium, mais la stimulabilité est due à l'activateur auxiliaire samarium, appelé aussi pour cette raison *sensibilisateur*.

Extinction de la luminescence par infra-rouge. — Considérons maintenant un $\text{ZnS}(\text{Cu})$ sous excitation ultra-violette et soumet-

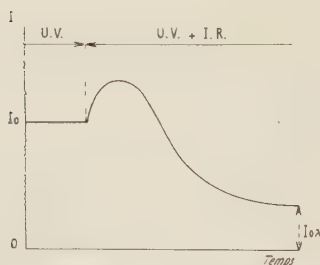


Fig. 2. — $\text{ZnS}(\text{Cu})$ sous excitation, soumis de plus à une irradiation infra-rouge : superposition d'une stimulation (transitoire) et d'une extinction (permanente).

tons-le à une irradiation infra-rouge simultanément à l'excitation (fig. 2).

Dans ces conditions l'on voit apparaître une brève stimulation, suivie d'une baisse permanente de la luminance. Cette baisse est particulièrement marquée sur les sulfures, sélénures et tellurures de zinc et de cadmium. Par contre, elle nous a paru absente sur les silicates de cal-

cium que nous avons utilisés ; ceux-ci nous ont permis une étude du phénomène de stimulation, non perturbé par l'extinction.

L'effet d'extinction dans les corps phosphorescents du type ZnS a été attribué par Lenard et Maurice Curie [11] au « bouchage » des centres luminogènes par des électrons provenant des atomes de soufre, dont ils sont détachés par une sorte d'effet photo-électrique. Dans la mesure où la bande pleine peut être décrite comme la bande des électrons de valence du soufre, on peut figurer cette transition comme une activation par l'infra-rouge d'électrons de la bande de valence, montant dans les centres (P. Brauer [2]).

Cette même transition peut aussi avoir lieu par activation thermique si la température est suffisamment élevée : c'est l'*extinction thermique* de la luminescence des sulfures.

Spectres de stimulation [18]. — Pour caractériser l'efficacité de stimulation d'un corps phosphorescent par les diverses longueurs d'onde λ , on en trace généralement le spectre de stimulation. On désigne ainsi la courbe $I_\lambda(\lambda)$ qui représente l'intensité maximum de l'émission lumineuse I_λ sous stimulation provoquée par la radiation λ .

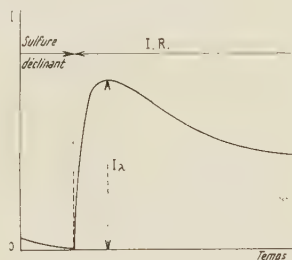


Fig. 3. — La quantité I_λ est d'un emploi commode pour caractériser le spectre de stimulation du phosphore.

On trouvera dans le chapitre premier (fig. 7 à 12) divers spectres de stimulation. Ils sont tracés en ramenant I_λ à une énergie lumineuse constante pour les diverses longueurs d'onde.

Dans le cas des ZnS(Cu), le spectre de stimulation à température ordinaire comprend une bande assez aiguë dans l'infra-rouge, avec son maximum vers $1,3 \mu$ et une large bande vers $0,8-0,6 \mu$, qui s'étend du côté des courtes longueurs d'onde jusque dans le domaine des radiations capables d'exciter le soufre. C'est surtout la bande infra-rouge qui est susceptible de corrélation avec le vidage optique des pièges responsables de la phosphorescence visible et c'est elle qui a été étudiée dans ce travail ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Ces pièges — profondeurs comprises entre 0,5 et 0,8 eV — sont liés aux centres *verts* [8] : l'émission bleue est peu persistante. Browne a montré [4] que l'I. R. à $1,3 \mu$ ne produit de stimulation que pour l'émission verte.

A la température de l'air liquide, on voit apparaître une stimulation par $2,5-3 \mu$ (Lambe et Klick [28], Garlick et Browne [4]), pour laquelle on peut proposer une corrélation avec le groupe des pièges peu profonds ($E \sim 0,28$ eV), groupe qui se trouve vide lors des conditions habituelles de la stimulation à température ordinaire.

Spectres d'extinction. — Reportons-nous maintenant à la figure 2, qui montre l'existence d'une extinction permanente des sulfures sous excitation lorsqu'ils sont soumis de plus à l'action de la radiation infra-rouge λ . La quantité :

$$\frac{I_0 - I_{0\lambda}}{I_0}$$

définit le *coefficient d'extinction*. En le portant en fonction de λ , on trace les spectres d'extinction.

Il semble que les radiations particulièrement efficaces pour stimuler un sulfure soient également particulièrement efficaces pour l'éteindre : le spectre d'extinction des ZnS comprend lui aussi deux bandes, l'une vers $1,3 \mu$, l'autre vers $0,8-0,6 \mu$. Les maxima des deux spectres sont-ils situés exactement aux mêmes longueurs d'onde ? Il le semble bien.

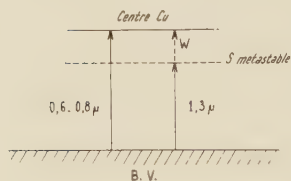


Fig. 4. — Extinction des sulfures de zinc directe (par $0,8-0,6 \mu$) et par échelons ($1,3 \mu$).

I. Broser et R. Broser-Warminsky [3] ainsi que Bube [5] et Tutihasi [42], ont montré que l'extinction par $1,3 \mu$ nécessite une activation thermique : très nette à température ordinaire, l'extinction croît encore quand la température s'élève et par contre est insignifiante au-dessous de -100°C .

Tandis que la radiation $0,8-0,6 \mu$ amènerait directement les électrons de la bande soufre à boucher les centres lumino-gènes, la radiation $1,3 \mu$ les amènerait dans un *niveau métastable des ions soufre* dans le réseau ; une énergie d'activation thermique W (d'environ $0,4$ eV) serait nécessaire pour le bouchage des centres à partir de ce niveau (fig. 4).

L'hypothèse d'un état métastable liée aux ions S^+ , permettant une transition par échelons, avait déjà été faite par ailleurs pour rendre compte de l'action extinctrice des radiations infra-rouges sur l'*électrophotoluminescence* (effet Gudden et Pohl) : un champ électrique permettrait alors le bouchage des centres à partir du niveau métastable postulé (M. Curie [11], F. Vigean et D. Curie [45]).

Discussion de certaines difficultés. — « Profondeur optique » et « profondeur thermique » des pièces. Expérimentalement, il est très difficile d'associer à coup sûr une bande de stimulation optique déterminée à un groupe de pièges d'une certaine profondeur.

Tout d'abord, dans un cristal ionique l'énergie I nécessaire pour vider un niveau localisé optiquement est supérieure à l'énergie E nécessaire pour provoquer la même transition par activation thermique. Cela s'établit au moyen d'un raisonnement bien connu dû à Mott et Gurney, basé sur le principe de Franck et Condon [29] [30].

Une activation optique s'effectue à configuration fixe des ions, tandis que lors d'une activation thermique les ions ont le temps de se déplacer durant la transition.

Lorsque l'activation mène sur un niveau localisé, on observera une bande d'absorption autour de la fréquence ν définie par :

$$h\nu = I.$$

C'est le cas pour le piège 3P_0 du thallium dans $KCl(Tl)$, pour lequel on a (Johnson et Williams [24]) :

$$h\nu = 1,07 \text{ eV} \quad E = 0,67 \text{ eV}.$$

Mais lorsque l'activation mène dans la bande de conductibilité, l'absorption d'un quantum $h\nu$ peut mener à une hauteur quelconque dans cette bande : I n'est plus alors que le *seuil de la bande d'absorption optique*.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de I , fournies par le calcul, correspondant aux valeurs de E mises en évidence expérimentalement (déclin de la phosphorescence et thermoluminescence dans $ZnS(Cu)$ [8].

TABLEAU I

*Profondeurs optiques I et thermiques E
des différents groupes de pièges dans $ZnS(Cu)$,
ainsi que leurs vies à température ordinaire τ .*

E	τ	I
0,28 eV	10^{-3} sec	0,38 eV
0,50 »	1/2 sec	0,60 »
0,57 »	10 sec	0,67 »
0,61 »	30 sec	0,73 »
0,63 »	1 min	0,75 »
0,68 »	10 min	0,80 »
0,72 »	3/4 h	0,84 »
0,82 »	1 j	0,96 »

Remarque. — Pour les centres colorés dans les halogénures alcalins, le rapport I/E paraît plus grand que dans ZnS : c'est ainsi que la bande d'absorption F dans NaCl, située vers 0,46 μ , correspond à :

$$h\nu = I = 2,7 \text{ eV}$$

tandis que l'énergie d'activation thermique serait (I. Parfianovitch_[33]) :

$$E = 1,7 \text{ eV.}$$

Le rapport I/E est 1,6 environ.

Selon une idée fréquemment admise, ce rapport devrait être de l'ordre de grandeur de 2. C'est là une idée un peu simpliste : il n'est pas exclu qu'il atteigne 2 dans certains cas ; mais, même pour les halogénures alcalins, il est notablement inférieur et d'après le tableau précédent, il serait encore plus petit pour ZnS dont la liaison renferme un pourcentage important de caractère covalent.

Considérons le groupe de pièges à la profondeur $E = 0,28 \text{ eV}$; il peut s'interpréter selon le modèle hydrogénéoïde, l'électron capturé gravitant autour d'une charge substitutionnelle $+e$ dans le réseau. Ce modèle permet de calculer E et I en fonction de la constante diélectrique statique K du sulfure, de la constante diélectrique en haute fréquence K_0 , ainsi que d'une « constante diélectrique effective » K_{eff} intermédiaire entre K et K_0 . Il vient ainsi :

$$E = \frac{R}{K_{\text{eff}}^2} \quad I = \frac{R}{K_{\text{eff}} K_0}$$

$R = 13,5 \text{ eV}$ constante de Rydberg. Dans ZnS :

$$K = 8,3 \quad K_0 = 5,07 \quad K_{\text{eff}} = 6,93.$$

Le rapport I/E est ainsi :

$$\frac{I}{E} = \frac{K_{\text{eff}}}{K_0} \sim \frac{7}{5}.$$

Considérons maintenant les groupes de pièges plus profonds, responsables de la phosphorescence visible de longue durée. Ils peuvent s'interpréter en supposant l'électron capturé dans le champ de deux charges substitutionnelles $+e$ A et B ; les profondeurs successives :

$$E = 0,82 \text{ eV}, \quad E = 0,72 \text{ eV}, \quad E = 0,68 \text{ eV, etc.}$$

s'obtiennent en choisissant comme valeurs successives de la distance r_{AB} entre ces deux charges les distances entre premiers, deuxièmes, troisièmes voisins, etc. [8]. En première approximation l'on a :

$$E \sim \frac{R}{K_{\text{eff}}^2} + \frac{e^2}{K r_{AB}}$$

le terme e^2/Kr_{AB} traduit la perturbation apportée au piège $E = R/K_{\text{eff}}^2$ quand on approche une seconde charge $+e$ à la distance r_{AB} . A cette approximation la même perturbation s'applique à I , de sorte que la différence $I - E$ varie peu avec la profondeur des pièges considérés.

Relation entre le spectre de stimulation et la profondeur optique des niveaux vides par l'infra-rouge. — Le tableau précédent montre que la radiation $\lambda = 1,3 \mu$ ($h\nu \sim 0,95$ eV) est énergétiquement capable de vider les pièges figurant dans ce tableau.

Mais la relation entre le spectre de stimulation I_λ et les niveaux vidés n'est pas nécessairement simple.

Les spectres de stimulation sont d'un emploi commode expérimentalement, mais ils suggèrent une notion fautive de la « profondeur optique » des pièges : quand I_λ a son maximum pour la fréquence ν_0 , on est tenté de conclure à l'existence d'un groupe de pièges de profondeur optique $h\nu_0$.

L'association de la profondeur optique I au maximum $h\nu_0$ du spectre de stimulation impliquerait un maximum aigu de l'efficacité de vidage du piège I par la radiation ν_0 telle que $h\nu_0 = I$ (« résonance »).

En réalité, le spectre de stimulation I_λ se déduit de la répartition $n(I)dI$ des niveaux vidés par une relation complexe, de la forme :

$$I_\lambda(\nu) = \int_0^\infty e(I, \nu)n(I)dI.$$

Nous appelons *efficacité de vidage des pièges* $e(I, \nu)$ de profondeur I par la radiation ν la proportion de pièges vidés en un temps donné par un flux lumineux donné de cette radiation. $e(I, \nu)$ nous paraît d'un intérêt théorique plus grand que le spectre de stimulation.

L'affaissement des courbes de thermoluminescence après irradiation stimulante (chap. III) permet d'obtenir des renseignements sur cette efficacité de vidage.

Observons enfin qu'il existe dans les semi-conducteurs phosphorescents des niveaux donneurs plus profonds que les pièges (profondeur supérieure à 1 eV dans les ZnS), susceptibles également d'être vidés par une radiation d'énergie suffisante. Ces donneurs jouent rarement un rôle important dans les phénomènes de phosphorescence ; toutefois, leur existence résulte de l'étude des phénomènes de photoconductibilité (A. Rose), de la variation du niveau de Fermi dans les sulfures avec la concentration et la température (N. Arpiarian), de la nécessité d'alimenter en électrons la bande de conductibilité lors de l'électroluminescence (D. Curie).

Le vidage de ces niveaux pourra contribuer à la stimulation ; et l'on a une explication des résultats de Garlick, Bull et Mason [6, 18], ainsi que d'autres auteurs, qui ont mis en évidence une « somme de lumière

optique » incluse dans le phosphore supérieure dans certains cas à la « somme de lumière thermique ».

Mais lorsqu'on irradie un sulfuré de zinc dans la bande I. R. à $1,3 \mu$, les photons incidents sont tout juste assez énergétiques pour être capables de vider les pièges, comme l'a montré le tableau précédent. Il semble donc peu probable qu'ils soient capables de vider ces niveaux donneurs. Il n'en serait pas de même par irradiation dans la bande à $0,6-0,8 \mu$.

Y a-t-il réellement action de l'infra-rouge sur les pièges ? — Un coup d'œil sur le spectre de stimulation (fig. 8) et sur la courbe de thermoluminescence (fig. 16) d'un même « phosphore » montre qu'à une distribution des pièges complexe paraît correspondre une bande unique (non résoluble) du spectre de stimulation.

Aussi a-t-on pu se demander s'il y a vraiment corrélation entre la stimulation infra-rouge et le vidage des pièges. Ce point de vue a été développé au Colloque de Luminescence de Paris (mai 1956) ainsi que dans divers travaux publiés ces dernières années dans *Physical Review*, par H. Kallmann et ses élèves [25].

Kallmann admet qu'un phosphore pour être stimuable doit posséder une « somme de lumière » incluse dans les pièges profonds suffisamment élevée ; mais cette condition est pratiquement toujours remplie : parmi les sulfures ZnCdS , les plus fortement stimulables n'étaient pas ceux qui présentaient le plus grand nombre d'électrons piégés. Il fait même l'hypothèse suivant laquelle *la libération des électrons piégés aurait lieu, sous I. R., comme en absence d'I. R., principalement par activation thermique.*

Les sulfures de zinc les plus stimulables étaient ceux pour lesquels la somme de lumière fournie par stimulation se rapprochait le plus de celle emmagasinée dans les pièges (dans les expériences de Kallmann, elle ne la dépassait jamais). Il s'ajoute donc une deuxième condition nécessaire à la stimulabilité : la probabilité de recombinaison radiative doit être élevée.

Le rôle du sensibilisateur plomb dans les $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ serait d'introduire des centres à forte probabilité de transition radiative : l'action de l'infra-rouge, qui produit des trous dans la bande de valence, serait de venir vider ces centres, leur permettant d'intervenir dans les recombinaisons radiatives, d'où la stimulation.

Mes expériences paraissent bien montrer qu'il y a en fait vidage optique des pièges. Mais elles appuient l'idée de Kallmann sur le rôle du sensibilisateur plomb.

CHAPITRE PREMIER

Spectres de stimulation.

Pour tracer les spectres de stimulation, les auteurs utilisent le plus souvent des monochromateurs à prismes de quartz, que l'on trouve aisément dans le commerce. Ayant pu disposer d'un réseau métallique concave de Rowland, je gagnais considérablement en dispersion et en luminosité.

Quelques spectres ont été aussi obtenus au moyen de filtres interférentiels pour l'infra-rouge. Mais ces filtres ont été surtout utilisés dans la suite de cette étude.

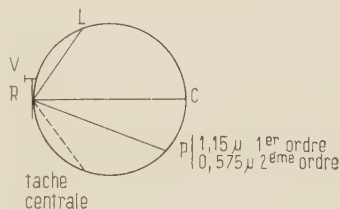
1) **Montage à réseau.** - Ce réseau — gravé à Baltimore en 1887 — porte 566 traits au millimètre, tracés sur une longueur totale de

Fig. 5. — Schéma de montage
du réseau de Rowland.

L lampe à infra-rouge.

R réseau de centre de courbure C.

P position de la plaque phosphorescente.



8 cm. La hauteur des traits est de 4 cm environ.

Le rayon de courbure du réseau est de 3 m.

La source d'infra-rouge utilisée est une lampe Philips de 150 watts à ruban de tungstène ampoule de quartz, fonctionnant sous 15 volts, 10 ampères.

La figure 5 schématise l'installation.

J'étudiais l'action sur le « phosphore » des longueurs d'onde comprises entre $0,8 \mu$ et $1,5 \mu$. Il s'agissait du spectre du premier ordre. La plaque phosphorescente P était placée sur le cercle de Rowland pour la radiation moyenne $1,15 \mu$. Une vis V permettait alors de faire tourner le réseau autour de son centre pour faire défiler les diverses longueurs d'onde I. R. sur le produit.

ÉTALONNAGE DU RÉSEAU. — S'effectuait au moyen du spectre visible du deuxième ordre, fourni par une série de lampes (Hg, Cd, Xe, etc.) placée en L. Si en P arrivait la radiation visible λ_{vis} , il y tombait aussi la radiation $\lambda_{\text{IR}} = 2\lambda_{\text{vis}}$ du spectre de premier ordre. Dans les conditions d'emploi du réseau, le spectre fourni par celui-ci n'est pas rigoureuse-

ment normal; néanmoins il s'en écartait très peu dans la bande des longueurs d'onde utilisées.

Pour réaliser la stimulation, on arrête l'ultra-violet des ordres supérieurs, et le visible du deuxième ordre, à l'aide d'un verre rubéral, qui laisse passer uniquement l'infra-rouge de $0,85 \mu$ à 3μ environ.

DISPERSION DU RÉSEAU. — A l'aide du spectre visible du deuxième ordre, on a pu déterminer la dispersion des longueurs d'onde reçues par le phosphore.

Celui-ci était placé derrière une fente verticale de 1 cm : l'intervalle des longueurs d'onde pénétrant par la fente $\Delta\lambda$ était inférieur à $100 \text{ \AA}$ ($70 \text{ \AA}$ environ).

Pour observer la stimulation de ZnS Cu , peu sensibles à l'infra-rouge, on a été amené à utiliser une fente de largeur atteignant 10 cm : le $\Delta\lambda$ était alors $700 \text{ \AA}$; la largeur (à la base de la bande de stimulation étudiée étant d'environ $4\,000 \text{ \AA}$, ceci permettait néanmoins de reconnaître la forme de cette bande et de déterminer la position de son maximum.

RÉCEPTION DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR STIMULATION. — Elle était reçue par un photomultiplicateur EMI à 11 étages, fonctionnant sur une alimentation stabilisée de 1 750 volts en fonctionnement normal. Le signal débite dans un galvanomètre Zernicke, branché directement sur le multiplicateur.

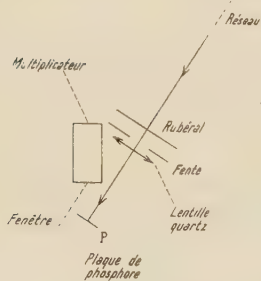


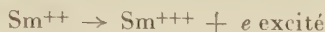
Fig. 6.

Détail du montage.

DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE LUMINEUSE INCIDENTE. — L'énergie tombant sur le produit (c'est-à-dire après diffraction par le réseau, traversée du rubéral et de la lentille de focalisation) était mesurée au moyen d'une pile thermoélectrique de Moll, très sensible, branchée sur un galvanomètre Carpentier. Cette énergie était déterminée une fois pour toutes pour les diverses longueurs d'onde obtenues en faisant tourner le réseau.

Les déviations observées du galvanomètre Zernicke au moment de la stimulation ont été de la sorte corrigées et rapportées à une énergie lumineuse *incidente* constante pour les diverses longueurs d'onde. On aurait pu aussi donner les spectres de stimulation à nombre de photons incidents constant : ceci ne modifie pas essentiellement leur allure. Le mieux aurait été de rapporter ces spectres à énergie *absorbée* constante (ou nombre de photons) ; mais à l'heure actuelle on ne dispose pas de données suffisantes sur l'absorption infra-rouge des ZnS pour tenter une telle correction.

2) **Résultats.** — A) Pour tester l'appareil, on a d'abord tracé le spectre de stimulation d'un sulfure très sensible à l'infra-rouge $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ — employé par l'Armée pour les signaux par infra-rouge — ; et l'on a retrouvé la bande bien connue, due à l'activation du niveau :



dont le maximum est sensiblement à 1μ [18] [27].

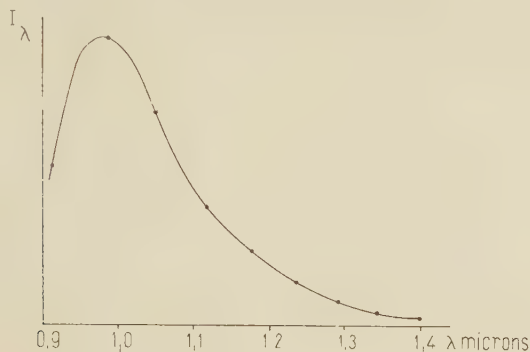


Fig. 7. — Spectre de stimulation d'un $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ irradié au Wood.

B) $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. — G. Fonda [14] a montré en 1946 que l'adjonction de plomb à des $\text{ZnS}(\text{Cu})$ permet de réaliser des sulfures de zinc très sensibles à la stimulation infra-rouge. Alors que l'optimum de concentration en cuivre des $\text{ZnS}(\text{Cu})$ correspond à $7 \cdot 10^{-5}$ de cuivre, il convient d'incorporer 2 à 5 p. 100 de plomb pour réaliser une bonne sensibilisation. Telle est du moins la concentration en plomb dans le sulfure avant calcination, la proportion de plomb ayant pénétré dans le sulfure cristallisé au cours de la calcination étant très faible (parfois même nulle). Le grand rayon des atomes de plomb paraît expliquer cette grande difficulté d'introduction dans le réseau et la nécessité d'utiliser d'aussi fortes doses.

Les $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ étudiés ici ont été préparés au Laboratoire par M. E. Grillot. Ils renfermaient, en grammes par gramme de ZnS : $7 \cdot 10^{-5}$ Cu, 3 p. 100 $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, 3 p. 100 NaCl ajouté comme fondant ; température de calcination : 1150° .

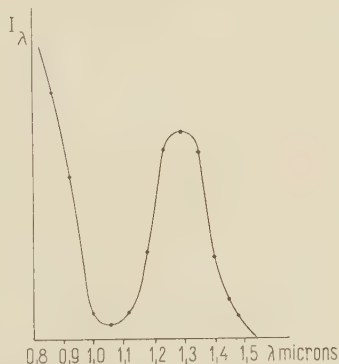


Fig. 8. — Spectre de stimulation de $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ oxydé, irradié au Wood.

Je disposais de deux échantillons, l'un oxydé au cours de la calcination, l'autre non oxydé (mais sans non plus avoir particulièrement éliminé l'oxygène) ; ils fournissaient des spectres de stimulation assez peu différents.

Ces deux sulfures ont été d'abord insolés pendant 1/2 heure au Wood, puis laissés décliner à l'obscurité pendant 7 heures ; il faut de longues durées d'attente pour que le déclin de la phosphorescence normale ne vienne pas perturber gravement les mesures de stimulation (cf. fig. 3). Au bout de ces 7 heures avait lieu la détermination du spectre de stimulation.

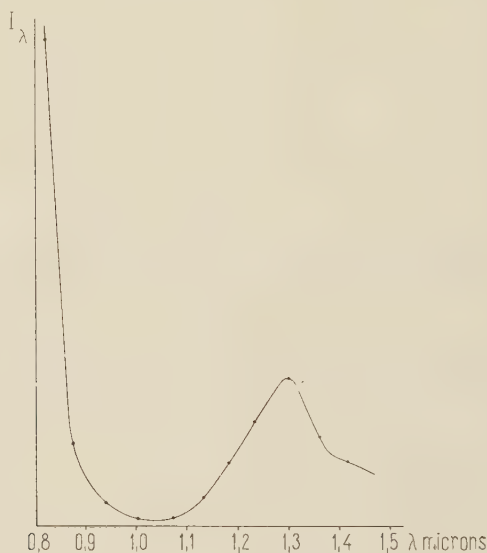


Fig. 9. — Spectre de stimulation de ZnS(Cu), oxydé, irradié au Wood.

C) ZnS(Cu). — M. E. Grilloit avait bien voulu me fournir également deux échantillons de ZnS(Cu), l'un oxydé, l'autre non oxydé, identiques aux précédents par leur base ZnS, leur concentration en cuivre et leur calcination, n'en différant que par l'absence du sensibilisateur plomb.

Ces sulfures sont très peu sensibles à l'infra-rouge.

On sait, cependant, depuis Lenard qu'ils présentent le phénomène de stimulation et celle-ci est aisée à observer lorsqu'on emploie une lampe rouge ou infra-rouge en irradiant le sulfure simultanément par toutes les longueurs d'onde émises. Mais elle devient très faible quand on sépare les diverses longueurs d'onde au moyen d'un monochromateur.

Garlick et Mason [18], Broser et Broser-Warminsky [3] avaient pu étudier le spectre de stimulation des ZnS à la température de l'air liquide : la stimulation est alors beaucoup plus intense qu'à température ordinaire.

À la température ordinaire, les monochromateurs à prisme, beaucoup moins lumineux que le réseau de Rowland, ne leur avaient pas permis d'observer une stimulation.

Je ne l'observe pas non plus en conservant le dispositif (fente de largeur 1 cm. utilisé pour les $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ et $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$). Mais on y parvient en sacrifiant les qualités de dispersion du réseau et utilisant une fente de largeur 10 cm, la lentille cylindrique étant alors remplacée par une grosse lentille sphérique en quartz faisant converger sur la plaque de phosphore P toutes les radiations passant par cette fente.

L'intensité de stimulation des $\text{ZnS}(\text{Cu})$ non sensibilisés au plomb est 10 à 20 fois plus faible que celle des $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, toutes autres choses égales, mais les spectres de stimulation obtenus présentent identiquement la bande à $1,3 \mu$, ainsi que le trou vers $1,05 \mu$. Cette bande n'est donc nullement caractéristique du plomb et se trouve simplement amplifiée par lui. Ceci contraste avec le rôle du sensibilisateur samarium dans les SrS .

a) ESSAIS SUR DES OXYDES PHOSPHORESSENTS. — Les sulfures phosphorescents sont les produits les plus fréquemment utilisés pour la stimulation. Mais ils présentent l'effet antagoniste d'extinction par I. R. (voir p. 366), qui vient perturber les phénomènes observés. Cet intense effet d'extinction paraît une propriété commune aux sulfures, sélénures



Fig. 10. — Spectre de stimulation de $\text{CaO}(\text{Sm})$.

et tellurures. Aussi était-il indiqué de chercher des composés ne renfermant pas S, Se ou Te, phosphorescents et stimulables par I. R., mais non éteints.

CaO(Sm) s'excite au moyen de l'arc au mercure ; il présente une émission rose. La stimulation, assez peu intense mais encore très observable, s'étudiait au moyen du dispositif utilisé pour ZnS(Cu) : fente de 10 cm et grosse lentille de quartz.

L'inconvénient des composés à base de CaO est évidemment la difficulté de les maintenir à l'abri de toute hydratation.

L'oxyde de zinc (l'introduction d'un activateur n'est pas nécessaire, il s'agit vraisemblablement de défauts physiques du réseau tels que des lacunes d'oxygène) s'excite au Wood ainsi qu'à l'U. V. de courte longueur d'onde, émettant une luminescence verte $5\,450\text{ \AA}$ (J. T. Randall [36], N. Riehl et H. Ortmann [39]). La phosphorescence visible est de très courte durée, environ 1 microseconde (Garlick et Wilkins [19] : mais J. Roux [40] a montré l'existence d'une faible thermoluminescence lorsqu'il chauffait un échantillon de ZnO depuis la température ordinaire jusqu'à 200°C , ce qui indique l'existence d'un petit groupe de pièges de profondeur $E \sim 0,6\text{ eV}$).

J'ai effectivement observé une faible stimulation I. R., en opérant aussitôt après la fin de l'excitation.

Mais les silicates phosphorescents sont apparus plus commodes à étudier.

b) SILICATES DE CALCIUM ACTIVÉS AU PLOMB ET AU MANGANÈSE [1] [31]. — Ils nous ont été aimablement fournis par M. le Professeur J. Janin, qui, en collaboration avec M. R. Bernard, a préparé et étudié à la Faculté des Sciences de Lyon diverses substances luminescentes à base de silicate de calcium.

Ils sont obtenus en mélangeant SiO_2 et CaO, imprégnés d'une solution aqueuse de sels des activateurs Pb et Mn, puis calcinant vers $1\,100^{\circ}\text{C}$. Bien que l'on donne souvent SiO_3Ca comme formule de ces silicates, la réaction est rarement complète et l'on a intérêt à augmenter la proportion de silice dans le mélange (R. Bernard [1]).

Composition des silicates que j'ai utilisés :

N° 131 .	$2\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}$	4 p. 100 Pb	0,5 p. 100 Mn
N° 92 .	$3\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}$	2 p. 100 Pb	0,01 p. 100 Mn

Ces composés qui ne s'excitent pratiquement pas au Wood ont une belle fluorescence lorsque excités par la radiation $2\,537\text{ \AA}$ du Hg et sont parfois utilisés dans les tubes fluorescents. Il s'agit d'un phénomène caractéristique de sensibilisation à l'U. V. (Merrill et J. H. Schulman [31]) : $\text{SiO}_3\text{Ca(Pb)}$ s'excite au moyen de la radiation $2\,537\text{ \AA}$, avec

une émission dans l'ultra-violet (maximum vers $3\,550\text{ \AA}$), s'étendant jusqu'à $4\,600\text{ \AA}$. $\text{SiO}_3\text{Ca}(\text{Mn})$ a une luminescence jaune-orangé qui s'excite aux rayons cathodiques mais non à l'U. V. Lorsque les deux activateurs sont présents simultanément, le plomb outre sa propre émission agit comme sensibilisateur du manganèse (transferts $\text{Pb} \rightarrow \text{Mn}$) pour l'excitation ultra-violette.

Les couleurs de fluorescence des échantillons utilisés sont respectivement, sous irradiation à la lampe Minerallight ($2\,537\text{ \AA}$) :

rose orangé pour le silicate n° 131

blanche pour le n° 92

par suite de la plus forte proportion de manganèse dans le premier.

Dans ces conditions d'irradiation, on n'observe pas de phosphorescence.

Mais J. Janin et R. Bernard ont montré qu'une irradiation de plus

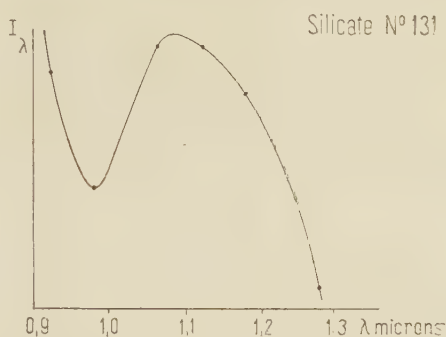


Fig. 11. — Spectre de stimulation du silicate n° 131.

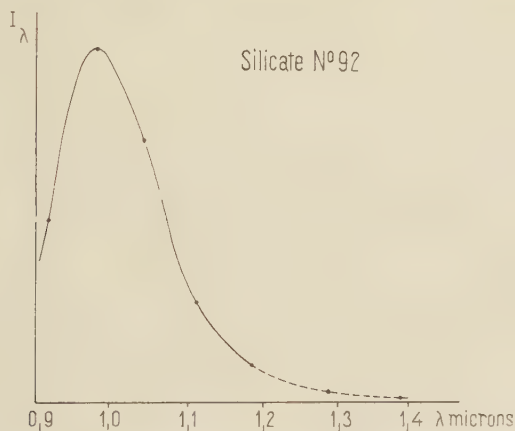


Fig. 12. — Spectre de stimulation du silicate n° 92. Irradiation par $1\,850\text{ \AA}$. La « queue » du spectre du côté des grandes longueurs d'onde, tracée en pointillé, a été obtenue au moyen des filtres interférentiels, le réseau manquant alors de sensibilité.

courte longueur d'onde (1 850 Å) les rend phosphorescents et stimulables à l'infra-rouge.

La radiation excitatrice 1 850 Å a été produite par un arc au mercure Gallois, à fenêtre en quartz, fonctionnant sous 66 volts, 3 ampères. Sous cette excitation la fluorescence ne peut guère être observée ; mais lors de l'excitation 2 537 Å, il était possible de s'assurer qu'il n'y avait pas d'extinction par I. R., en projetant sur une fraction de la surface du corps excité un faisceau I. R. intense : on ne constatait aucun affaiblissement de la luminance de la fraction ainsi irradiée.

Même après excitation à l'arc Gallois, la stimulation n'est pas très intense : il a fallu utiliser la fente large et la grosse lentille en quartz pour l'irradiation ; durée d'attente après l'excitation : 20 minutes.

3) **Montage à filtres interférentiels pour l'infra-rouge** [22], [23], [34]. — Je disposais de 2 gammes de filtres ⁽¹⁾, transmettant respectivement : 0,9 μ , 1,0 μ , 1,1 μ , 1,2 μ , 1,3 μ , 1,4 μ , 1,5 μ .

Caractéristiques de l'une des gammes de filtres.

Position du maximum	P. 100 transmission	Demi-largeur (à la base)
0,995	15	0,07 μ
1,105	12	0,07 »
1,21	20	0,06 »
1,285	14	0,05 »
1,385	17	0,08 »
1,50	9	0,06 »

Les filtres étaient fournis avec un verre rouge accolé ; de plus les radiations émises par la lampe à infra-rouge traversaient le rubéral avant de tomber sur le filtre : la transmission de l'écran rubéral commençant au-dessus de 0,8 μ , les harmoniques $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc. se trouvaient automatiquement éliminés. Après traversée du filtre, l'infra-rouge venait irradier l'écran phosphorescent ; la stimulation était mesurée comme ci-dessus, au moyen du photomultiplicateur EMI.

(1) La Société d'Études et d'Applications Vide-Optique-Mécanique a bien voulu étudier et réaliser ces filtres. Leur comportement satisfaisant dans les conditions d'emploi a été vérifié au Laboratoire d'Infra-Rouge de M. le Professeur Barchewitz. Il s'agissait de filtres à l'argent : les couches semi-réfléchissantes étaient des couches d'argent déposées par évaporation, de l'acteur de réflexion $R \sim 0,90$. Le diélectrique était constitué par de la cryolithe ($n = 1,34$).

L'émission stimulée du « phosphore » était beaucoup plus intense qu'avec le réseau, la tension sur le photomultiplicateur a dû être réduite à 1 000 volts pour la plupart des mesures et même à 650 volts pour celles effectuées avec le sulfure sensible à l'I. R. $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$.

Une irradiation aussi intense vidait très vite les pièges ; aussi pour chaque expérience de stimulation au moyen d'un filtre donné fallait-il répéter l'excitation du sulfure ainsi que l'attente préalable. Lorsque la stimulation était obtenue au moyen du réseau, il aurait été en principe plus correct de procéder de la sorte ; mais, en accord avec Garlick et Mason, nous avons observé que le spectre correct s'obtenait au moyen d'une seule excitation, en prenant soin de faire défiler les longueurs d'onde en commençant par les plus grandes ($1,5 \mu$) et finissant par les plus petites ($0,9 \mu$). De ce fait l'emploi du réseau pour tracer les spectres de stimulation était particulièrement commode.

Les mesures avec filtres ont ainsi confirmé les précédentes faites avec le réseau ; elles ont de plus permis d'étudier la stimulabilité des silicates dans une région où celle-ci était tombée à une valeur très faible, inobservable avec le réseau (fig. 12).

Les filtres s'échauffent assez fortement. Ils ne peuvent supporter une température supérieure à 80°C : c'est pourquoi l'on a jugé utile de contrôler les mesures avec une seconde gamme de filtres. De plus la première gamme dont je disposais ne comportait pas de filtre pour $0,9 \mu$ et celui-ci s'est montré nécessaire lorsqu'on a eu tracé les spectres des figures 11 et 12 : il fallait posséder au moins un filtre en deçà du maximum de stimulabilité.

CHAPITRE II

Détermination par la méthode de thermoluminescence des profondeurs des pièges présents dans les corps étudiés.

1) **Principe de la méthode.** — L'étude de la distribution des pièges à l'aide des *courbes de thermoluminescence* (glow curves) est actuellement le procédé le plus employé pour atteindre cette distribution [37]. Moins précise que celle consistant à analyser le déclin de la phosphorescence spontanée à température constante, cette méthode est d'application plus rapide et plus commode.

Elle consiste :

a) à exciter le corps phosphorescent, à une température initiale T_i suffisamment basse pour que les pièges à étudier ne se vident pas ;

b) réchauffer ensuite le corps à une vitesse β aussi constante que possible.

Les pièges se vident, en commençant par les moins profonds ; à chaque température T , ceux dont la vie est de l'ordre d'une seconde ou fraction de seconde sont principalement responsables de la thermoluminescence observée. S'il n'y a qu'une seule profondeur de pièges, l'intensité de thermoluminescence I , très faible pour $T = T_i$, commence par croître avec T , passe par un maximum pour la *température de thermoluminescence* T^* et décroît pour s'annuler quand les pièges sont vidés. Si la distribution des pièges comprend plusieurs groupes, on observe autant de maxima qu'il y a de groupes, à condition bien entendu que ceux-ci soient suffisamment séparés.

Connaissant la température de thermoluminescence T^* , le calcul permet d'en déduire la profondeur E des pièges.

F. Urbach, qui a le premier employé cette méthode [26] [43], donne la formule numérique approximative :

$$(1) \quad E \text{ eV} = \frac{T^* \text{ } ^\circ \text{K}}{500}$$

déduite d'expériences sur KCl(Tl) : cette formule donne un ordre de grandeur valable pour de nombreux corps phosphorescents.

En réalité T^* dépend, non seulement de E , mais aussi de β et de s et la formule (1) manque souvent de précision ; il a été montré ailleurs [9] qu'on pouvait la remplacer par une relation de la forme :

$$(2) \quad E \text{ eV} = \frac{T^* \text{ } ^\circ \text{K} - T_0(\beta/s)}{K(\beta/s)}$$

où les coefficients K et T_0 sont donnés par des graphiques.

TABLEAU II

Coefficients de la formule à appliquer pour chaque valeur de β/s .

β/s	K	T_0
10^{-8}	527	12
10^{-9}	480	10
10^{-10}	441	7
10^{-11}	408	6
10^{-12}	379	6
10^{-13}	354	5

s en sec^{-1} , β en $^\circ/\text{sec}$, K en $^\circ/\text{eV}$, T_0 en degrés.

Pour $\text{ZnS}(\text{Cu})$, où s est de l'ordre de 10^9 sec^{-1} , la formule d'Urbach : $E \sim T^*/500$ donne un bon ordre de grandeur, surtout pour les vitesses de chauffe relativement élevées $\sim 10^\circ/\text{sec}$. Mais on tend actuellement à utiliser des vitesses de chauffe plus faibles pour mieux séparer les différents groupes de pièges et être moins gêné par l'inertie de l'appareil de chauffe; pour $\beta \sim 0.01^\circ/\text{sec}$, on aurait plutôt $E \sim T^*/400$.

Ces formules ont permis de dresser le tableau des profondeurs de pièges dans $\text{ZnS}(\text{Cu})$, figurant page 369 (Tableau I).

2) **Appareillage.** - L'appareil que j'ai utilisé (fig. 13) a la forme d'un vase Dewar. Le corps est en maillechort d'épaisseur 4/10 mm. Le produit phosphorescent est collé sur la pastille P, de 15 mm de diamètre, soudée dans la paroi intérieure du Dewar. Il est étalé en couche mince (1/10 mm) et collé sur la pastille par un vernis transparent (silicate de sodium). La paroi extérieure porte une fenêtre en quartz en regard de la pastille, à travers laquelle on peut, soit exciter le produit, soit le stimuler par I. R., soit enfin étudier son émission.

La température du corps phosphorescent est déterminée au moyen d'un couple C cuivre-constantan, soudé au centre de la pastille P et relié à un galvanomètre mural Carpentier, convenablement shunté. Le chauffage est obtenu par l'introduction dans le Dewar d'une bougie chauffante à ruban de kantal nu, dont l'alimentation est réglable par un alternostat Ferrix et des rhéostats.

L'utilisation d'un vase à double paroi a pour but d'éviter les condensations de givre sur le produit lors du refroidissement initial lorsqu'on étudie les thermoluminescences à partir de la température T_i de l'azote liquide. L'humidité est alors absorbée par P_2O_5 et il n'était pas nécessaire de faire le vide entre les parois. On dégivre la glace à l'extérieur par des lavages à l'alcool.

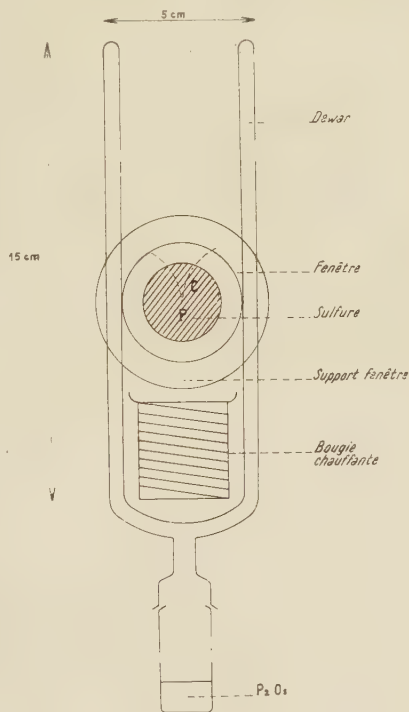


Fig. 13.
Dewar pour thermoluminescence.

On procède comme suit : on verse de l'air liquide au fond du vase. On excite à saturation à la lumière de Wood (20 minutes par exemple) — s'il s'agit d'un ZnS —, en ayant soin d'interposer une cuve à sulfate de cuivre, pour éliminer les radiations rouges et infra-rouges lors de l'excitation. On maintient la température constante jusqu'au moment où l'on introduit la bougie chauffante. Après la fin de l'excitation il reste une phosphorescence qui décline avec le temps : il faut attendre que cette phosphorescence soit très affaiblie avant de déclencher la thermoluminescence.

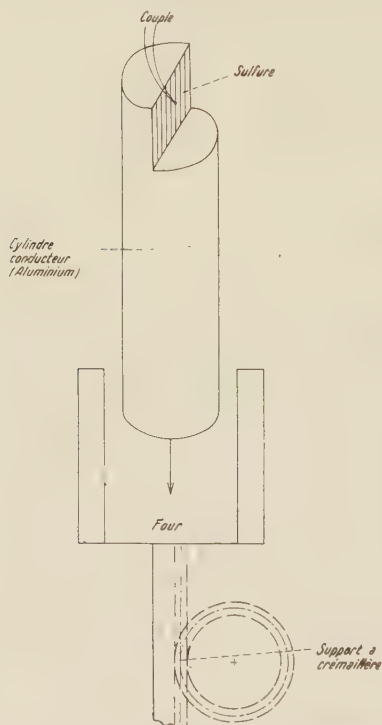


Fig. 14. — Appareil pour thermoluminescence au-dessus de la température ordinaire.

Pour étudier celle-ci, on plaçait devant la pastille de phosphore un photomultiplicateur IP22 RCA, sensible à la lumière verte, relié à un galvanomètre Zernicke à haute sensibilité. La tension appliquée au multiplicateur était de 630 à 920 volts, selon l'intensité de la luminescence à étudier.

RÉGLAGE DE LA VITESSE DE CHAUFFE. — Pour que le chauffage soit effectivement à vitesse constante, il faut un chauffage préalable de la bougie avant son introduction dans le Dewar. Un aide agit constamment sur l'alternostat pour avoir une montée en température bien constante. Après quelques essais, on parvenait à réaliser une vitesse moyenne de chauffe de $0,114 \pm 0,005$ °/sec lors de chaque mesure.

Toutes les 10 secondes, les lectures sont faites simultanément sur le galvanomètre Zernicke (donnant la luminance du phosphore) et sur le galvanomètre Carpentier (donnant la température).

Souvent nous n'avons cherché à étudier que les pièges profonds, dont la vie à température ordinaire est supérieure à la seconde et la température de thermoluminescence supérieure à la température de la salle. Dans ces expériences, il suffisait d'exciter à température ordinaire.

Autre appareil : chauffage par four (fig. 14). — Le produit luminescent était collé au silicate sur un cylindre d'aluminium que l'on

peut plonger plus ou moins profondément dans un four à résistance chauffante. Un couple cuivre-constantan relié à un galvanomètre est soudé sur la face qui doit porter le phosphore.

Pour obtenir une vitesse de chauffe régulière, on pouvait, soit agir sur le chauffage du four au moyen d'un rhéostat, soit déplacer verticalement le four autour de la tige conductrice d'aluminium ; à cet effet, il était monté sur une plate-forme à crémaillère.

Ce dispositif n'a été utilisé que pour des températures supérieures à la température ambiante : aucune fenêtre n'était alors nécessaire. L'appareil à vase Dewar a été utilisé indifféremment pour des expériences de thermoluminescence à partir de l'air liquide, de la neige carbonique ou de la température ordinaire.

3) **Résultats.** — A) $\text{ZnS}(\text{Cu})$ ET $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. — On sait que tous les $\text{ZnS}(\text{Cu})$ déjà étudiés par les nombreux auteurs qui en ont tracé la courbe de thermoluminescence (entre autres R. H. Bube, D. Curie, G. F. J. Garlick, W. Hoogenstraaten, H. V. Krylova, A. W. Smith et J. Turkevitch) paraissent présenter les mêmes groupes de pièges : à savoir ceux figurant dans le tableau I (p. 369), le mode de préparation n'intervenant que pour modifier le peuplement relatif de ces différents groupes [8].

J'ai donc retrouvé ces groupes sur $\text{ZnS}(\text{Cu})$ et aussi sur $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. Cependant, il est apparu que la plus ou moins bonne résolution de ces groupes est extraordinairement sensible aux conditions dans lesquelles est effectuée l'expérience de thermoluminescence : selon le choix de la vitesse de chauffe, ou si l'on a laissé se produire un certain échauffement du sulfure lors de l'excitation, on verra apparaître, soit des maxima distincts de la courbe de thermoluminescence, soit simplement une déformation de celle-ci.

Il semble que jusqu'à présent l'on n'avait pas réussi à observer sur une même courbe de thermoluminescence l'ensemble des groupes de pièges indiqués dans le tableau I : en particulier, la structure formée par les trois groupes voisins $E = 0,61 \text{ eV}$, $0,63 \text{ eV}$ et $0,68 \text{ eV}$, prévue par la théorie n'était généralement pas résolue.

Je me suis donc attachée à choisir la vitesse de chauffe de façon à obtenir une résolution aussi bonne que possible de la courbe de thermoluminescence. Et tous les groupes prévus entre $E = 0,50$ et $0,82 \text{ eV}$ sont effectivement apparus.

Lorsque l'expérience de thermoluminescence est faite à partir de l'air liquide, on a des « glow peaks » considérables correspondant aux pièges peu profonds ; ceux dus aux pièges dont la température de thermoluminescence est supérieure à la température ordinaire sont bien moins intenses et même souvent n'apparaissent que comme une petite perturbation sur le bord droit des pics précédents. C'est surtout le cas si

la vitesse de chauffe est trop rapide, mais si elle est trop lente on cesse également de les séparer. La vitesse de chauffe, qui a donné les meilleurs résultats a été de $0^{\circ}06/\text{sec}$; avec $0^{\circ}01$ ou $0^{\circ}01/\text{sec}$, la résolution des « glow peaks » était mauvaise.

Admettant $s = 10^9 \text{ sec}^{-1}$, nous voyons en interpolant graphiquement

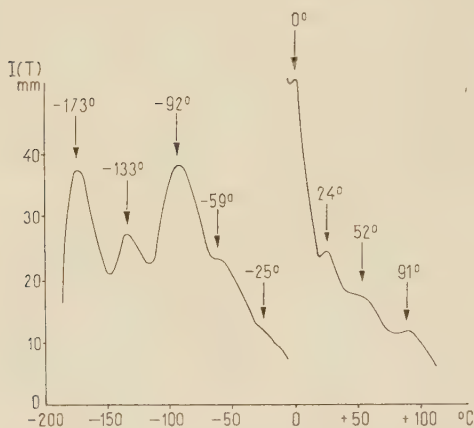


Fig. 15. — Courbe de thermoluminescence de ZnS (Cu, Pb).

Irradiation au Wood à la température de l'azote liquide. Vitesse de chauffe $0^{\circ}06/\text{seconde}$.

Au moment du passage par la température ordinaire, on a multiplié par 7 environ la sensibilité de l'appareil de mesure.

les nombres figurant dans le tableau II (p. 382) que la relation liant E à T^* est :

$$E \text{ eV} = \frac{T^* \text{ }^{\circ}\text{K} - 7}{433}$$

pour la vitesse de chauffe utilisée $\beta = 0^{\circ}06/\text{sec}$. On lit sur la figure 15 les T^* :

— 173 — 133 — 92 — 59 — 25 0 24 52 91° C

d'où l'on déduit les profondeurs E correspondantes :

0,23 0,30 0,40 0,48 0,56 0,62 0,67 0,73 0,82 eV

On y trouve bien tous les pièges profonds (en dessus de 0,5 eV) figurant dans le tableau I, à cela près que l'on n'est pas parvenu dans cette expérience à résoudre les deux groupes $E = 0,61$ et $E = 0,63$ eV ; mais on les a bien séparés des pièges $E = 0,68$ eV.

On y reconnaît également le groupe $E = 0,28$ eV (la profondeur trouvée est 0,30 parce qu'on n'a pas tenu compte d'une éventuelle baisse de s aux basses températures, prévue par une théorie de H. D. Vasileff [44]).

Il n'existe pas encore de modèle rendant compte des deux autres profondeurs trouvées, $E = 0,23$ et 0,40 eV. Les pièges $E = 0,40$ eV

sont bien connus ; il s'agirait d'après des expériences de Garlick [16] et Wallick [46] de pièges superficiels. Comme ils n'appartiennent pas au même modèle que les précédents, c'est d'ailleurs arbitrairement qu'on leur a attribué la même valeur de s ; aussi leurs profondeurs ne sont indiquées qu'à titre indicatif.

Lorsque l'expérience de thermoluminescence est pratiquée à partir de la température ordinaire, les pièges de faible profondeur échappent à la mesure et l'étude des « glow peaks » dus aux pièges $E > 0,5$ eV en est facilitée.

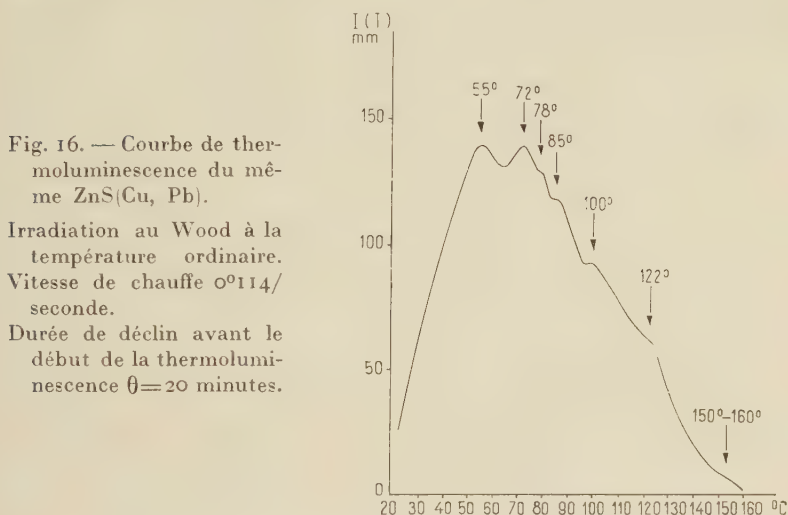


Fig. 16. — Courbe de thermoluminescence du même ZnS(Cu, Pb).

Irradiation au Wood à la température ordinaire.
Vitesse de chauffe 0°114/seconde.

Durée de déclin avant le début de la thermoluminescence $\theta = 20$ minutes.

C'est alors la vitesse de chauffe $\beta = 0^{\circ}114/\text{sec}$ qui a donné la meilleure résolution. Sur la figure 16 on reconnaît les pics :

$$T^* = 55 \quad 72 \quad 78 \quad 85 \quad 100 \quad 122^{\circ} \text{C}$$

que l'on suggère d'associer aux profondeurs :

$$E = 0,57 \quad 0,61 \quad 0,63 \quad 0,68 \quad 0,72 \quad 0,82 \text{ eV.}$$

Dans la courbe de la figure 16, il s'est trouvé que tous les pics étaient bien séparés. Parfois les trois groupes de pièges $E = 0,61, 0,63$ et $0,68$ eV se confondaient et il n'apparaissait nettement que le « glow peak » moyen $T^* = 78^{\circ} \text{C}$. Dans les expériences sur l'affaîssement des courbes de thermoluminescence par I. R. (chap. III), on n'a utilisé que les quatre groupes :

$$T^* = 55 \quad 78 \quad 100 \quad 122^{\circ} \text{C}$$

aisément reproductibles.

Il s'agissait ici du ZnS(Cu, Pb) oxydé.

Pour le $\text{ZnS}(\text{Cu})$, sans plomb, les résultats ont été analogues. Il semble, toutefois, que les « glow peaks » homologues se retrouvent à quelques degrés plus bas dans $\text{ZnS}(\text{Cu})$ que dans $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$: l'extinction thermique — comme l'extinction I. R. selon Kallmann — serait plus intense dans les $\text{ZnS}(\text{Cu})$.

Avec $\text{ZnS}(\text{Cu})$, la thermoluminescence a nettement cessé en dessous de 150°C , tandis que dans $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ elle se poursuit encore entre 150° et 160° . L'interprétation la plus immédiate de cette différence serait l'introduction liée au plomb d'un piège de T^* supérieure à 150°C , mais elle s'interprète aussi bien sans postuler de différence dans la distribution des pièges de $\text{ZnS}(\text{Cu})$ et $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, si l'extinction thermique est réellement plus faible dans ce dernier.

B) SILICATES ACTIVÉS AU PLOMB ET AU MANGANÈSE. — La valeur du paramètre s n'est pas connue pour ces « phosphores » ; aussi nous

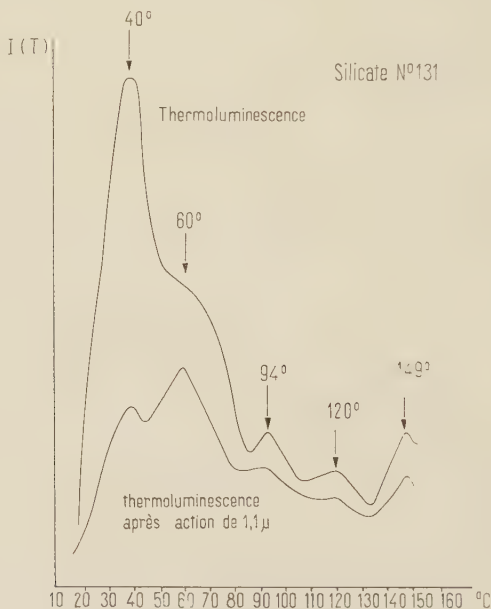


Fig. 17. — Courbe de thermoluminescence du silicate n° 131.
Vitesse de chauffe $0^\circ 125/\text{seconde}$.

caractériserons leurs pièges par la seule donnée de leur température de thermoluminescence.

Ils possèdent de nombreux groupes de pièges, plus faciles à séparer que dans les ZnS .

L'expérience était conduite de la façon suivante : on opérait à température ordinaire, excitait 20 minutes à l'arc Gallois ($1\,850\text{ \AA}$), laissait reposer le produit à l'obscurité pendant 1/2 heure et pratiquait alors le chauffage à vitesse constante. Les lectures de I et T étaient effectuées comme pour ZnS.

Dans le cas du silicate n° 131, surtout, la thermoluminescence est encore très appréciable à l'œil nu lorsque la température atteint 160° : on ne l'a cependant pas étudiée au-delà, car les soudures de l'appareil Dewar, prévu pour étudier les sulfures de zinc, n'auraient peut-être pas résisté.

L'activateur manganèse paraît y introduire les pièges profonds $T^* = 120^{\circ}$ et 149°C ; les autres pièges, $T^* \sim 40^{\circ}$ à 85°C , seraient liés au produit de base.

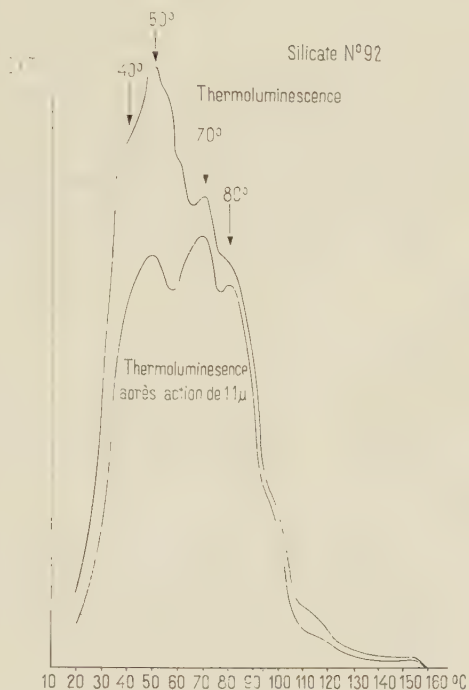


Fig. 18. — Courbe de thermoluminescence du silicate n° 92. Vitesse de chauffe $0^{\circ}114/\text{seconde}$. Excitation dans les deux cas par l'U. V. $1\,850\text{ \AA}$.

CHAPITRE III

Étude de l'abaissement des courbes de thermoluminescence produit par une irradiation infra-rouge préalable.

1) Description de l'expérience. — L'étude de l'affaissement des différents maxima de la courbe de thermoluminescence par une irradiation infra-rouge doit nous renseigner sur l'efficacité de vidage des différents pièges par la radiation utilisée. Le spectre de stimulation,

au contraire, traduit un effet global de l'infra-rouge sur tous les pièges et même éventuellement sur d'autres niveaux que les pièges (cf. introduction, p. 371).

On opérait à température ordinaire. On commençait par tracer la courbe de thermoluminescence du « phosphore » dans les conditions décrites au chapitre II : après avoir excité à saturation, on laissait décliner le produit dans le noir pendant un temps θ , toujours à température ordinaire ; on traçait alors la courbe de thermoluminescence avec une certaine vitesse de chauffe β . Pour les ZnS, $\theta = 20$ minutes et l'on obtenait la courbe représentée figure 16 ; pour les silicates, $\theta = 1/2$ heure et l'on obtenait les courbes des figures 17 et 18.

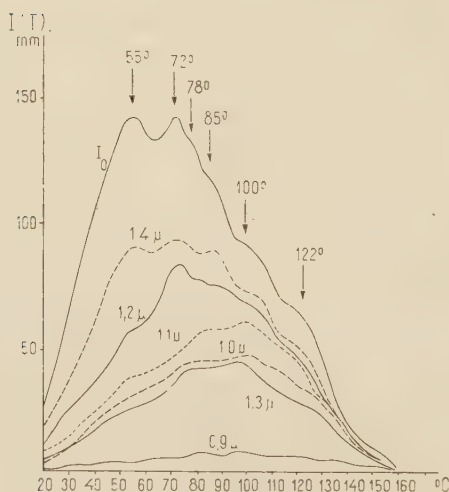


Fig. 19. — Courbes de thermoluminescence fournies par ZnS(Cu, Pb) : I_0 sans infra-rouge; $I_{t\lambda}$ après $t=2$ minutes d'action de diverses radiations infra-rouges λ .

Bien qu'il s'agisse des courbes expérimentales, non corrigées des différences dans l'énergie incidente, on remarque l'action considérable de $0,9 \mu$ et celle de $1,3 \mu$ plus forte que celle des λ voisines.

Nous désignerons par $I_0(T)$ la courbe de thermoluminescence obtenue dans ces conditions. L'indice 0 indique qu'il n'a pas été alors effectué d'irradiation infra-rouge.

On reprend alors l'expérience, avec la même durée d'atteinte θ ; mais durant ce déclin préalable on fait agir une radiation infra-rouge λ pendant un temps t . On obtient alors une courbe de thermoluminescence $I_{t\lambda}(T)$, qui présente les mêmes « glow peaks » que I_0 , mais abaissés ; cet abaissement diffère selon le « glow peak » étudié : il dépend de T^* , de t et de λ .

Quelques chercheurs avaient déjà effectué des expériences de ce type : les résultats en étaient assez prometteurs pour indiquer qu'en conduisant de telles expériences systématiquement l'on parviendrait à des renseignements utiles sur l'efficacité de vidage des pièges $e(I, \lambda)$ [13] [38].

Garlick et Mason [18] avaient montré qu'après irradiation I. R. d'un $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ excité à température ordinaire, puis refroidi à une température voisine de celle de l'air liquide et irradié à ce moment, on obtenait une *recapture* considérable dans les pièges peu profonds.

J. L. Gillson [20], en irradiant un $\text{ZnS}(\text{Cu})$ par une lampe I. R. de 40 watts, couvrant tout le domaine spectral entre 0,3 et 1,2 eV, avait signalé un affaissement des « glow peaks » d'autant plus grand qu'ils correspondaient à des pièges peu profonds : les pics correspondant aux pièges vers 0,2 ou 0,3 eV étaient très affectés par l'irradiation, tandis qu'aucune action n'était observée sur les pics profonds responsables de la phosphorescence visible.

Ce résultat négatif était dû vraisemblablement au manque de luminosité des appareils utilisés.

J'ai d'abord effectué des essais en utilisant pour l'irradiation infra-

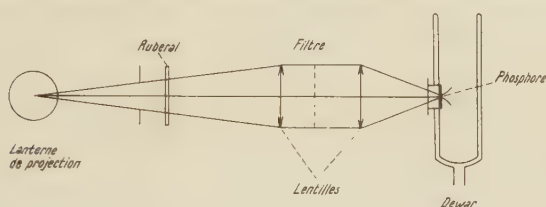


Fig. 20. — Montage à filtres interférentiels utilisés pour l'irradiation infra-rouge du phosphore placé sur le Dewar à thermoluminescence.

rouge le monochromateur à réseau concave. Quoique plus lumineux qu'un monochromateur à prisme puisqu'il permettait de tracer aisément les spectres de stimulation des $\text{ZnS}(\text{Cu})$ à température ordinaire, il ne donnait qu'un affaiblissement insuffisant des courbes I_{λ} à la limite des erreurs d'expérience.

J'ai alors fait construire et utilisé la gamme des filtres interférentiels décrits précédemment (p. 380). La figure 20 représente le montage.

Une lampe de projection de 500 watts a été utilisée pour l'irradiation. Bien que le rubéral ait été placé sur le faisceau incident *avant* les filtres interférentiels, l'échauffement de ceux-ci constituait la principale difficulté de l'expérience. L'irradiation I. R., de durée totale $t = 2$ minutes, était pratiquée en deux temps, séparés par une pause durant laquelle la lampe était masquée par un écran de bois épais.

2) Influence de la dose d'irradiation infra-rouge sur l'affaissement observé. — Il fallait effectuer une correction pour ramener les actions des diverses longueurs d'onde I. R. à la même énergie incidente (cf. p. 374).

L'énergie transmise par les filtres a été déterminée de trois manières différentes :

— par un calcul simple, en utilisant le spectre d'émission $E(\lambda)$ du tungstène tel qu'il figure dans les tables de constantes et multipliant par l'aire de la courbe de transmission des filtres (transmission maximum $\times$ largeur de la bande passante) :

— au Laboratoire d'Infra-Rouge du Professeur Barchewitz où la partie du montage comprenant la lampe de projection, le rubéral, les filtres avait été transportée ;

— sur l'appareil même, en disposant à la place du sulfure phosphorescent une pile thermoélectrique de Moll.

Ayant cette énergie W_λ , énergie tombant sur le phosphore lorsqu'on utilise le filtre de bande passante λ , comment effectuer la correction ? La façon la plus simple consiste évidemment à définir une efficacité d'affaîssement du pic T^* par la radiation λ en posant :

$$(I) \quad K(T^*, \lambda) = \frac{I_0(T^*) - I_{\lambda}(T^*)}{I_0(T^*)} \cdot \frac{1}{W_\lambda}$$

Néanmoins, il est clair que cette façon de faire la correction n'est pas correcte, car si cette formule conservait un sens pour W_λ très grande, elle conduirait à prévoir $I_{\lambda} < 0$. Comme on le verra, c'est là une objection plus théorique que réelle.

Pour les spectres de stimulation, la correction a, d'une manière analogue, été effectuée en supposant la stimulation linéaire, ce qui est approximativement correct parce que les W_λ ne varient pas considérablement d'un filtre à un autre.

J'ai fait varier la dose I. R. reçue par le sulfure de deux manières différentes :

A) En utilisant un filtre de longueur d'onde de bande passante donnée λ et un faisceau I. R. d'intensité constante, mais faisant varier la durée t de l'irradiation. En suivant en fonction de t la hauteur du « glow peak » fourni par un piège donné, on trouvait que la loi simple :

$$I_{\lambda}(T^*) = I_0(T^*) e^{-h/t}$$

était convenablement vérifiée, à la précision des expériences et sur l'intervalle de t envisagé.

B) En laissant cette fois t constante, mais interposant un diaphragme de surface S sur le faisceau I. R. incident : $\log I_{\lambda}(T^*)$ était suffisamment bien représentée par une fonction linéaire de S .

Ces expériences rendent acceptable l'hypothèse d'une dépendance exponentielle simple de la hauteur de « glow peak » subsistante $I_{l\lambda}$ envers la dose infra-rouge :

$$I_{l\lambda}(T^*) = I_0(T^*) e^{-K(T^*, \lambda) W_\lambda}.$$

On a donc ramené les actions des diverses longueurs d'onde à la même énergie incidente en posant :

$$(2) \quad K(T^*, \lambda) = \frac{\text{Log } I_0(T^*) - \text{Log } I_{l\lambda}(T^*)}{W_\lambda}.$$

L'expression (2) a ainsi été utilisée pour tracer les courbes des figures 21, 22 et 23. Néanmoins, on obtient d'une manière assez satisfaisante l'allure des variations d'efficacité $K(T^*, \lambda)$, avant tout calcul, par simple inspection des courbes de thermoluminescence (telles celles de la figure 19), en formant mentalement le rapport (1) : c'est ainsi que l'efficacité de la radiation $1,3 \mu$ sur $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, supérieure à celle des λ voisines $1,2$ et $1,4 \mu$, apparaît sur la figure 19 du fait que $1,3 \mu$ abaisse plus fortement la courbe de thermoluminescence et cela d'autant plus que la transmission du filtre de bande passante à $1,3 \mu$ était plus faible que celle des filtres voisins (cf. p. 380) et par suite W_λ était plus petite pour cette radiation.

3) **Résultats.** — A) $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. — La figure 21 traduit les résultats pour ce sulfure : les différents pics subsistent sur la courbe de thermoluminescence, mais ils sont inégalement affaîssés. *Les pièges les plus profonds sont les moins affectés par l'infra-rouge.*

Pour tous les pièges envisagés, $K(T^, \lambda)$ est maximum pour la même radiation $\lambda = 1,3 \mu$ qui correspond au maximum du spectre de stimulation [10].*

Il est naturel d'attribuer cet affaîssement de la courbe de thermoluminescence au vidage des pièges par la radiation I. R., mais cette conclusion néglige l'effet extincteur par infra-rouge (remplissage des centres à partir de la bande soufre, cf. Introduction, p. 368). Comme un affaîssement analogue se produit pour les silicates qui ne présentent pas l'effet extincteur (cf. fig. 22 et 23) et pour lesquels le vidage des pièges paraît la seule explication possible, il est probable qu'il y a effectivement vidage des pièges aussi pour les sulfures de zinc.

Mais le bouchage des centres par l'I. R. contribue certainement aussi à l'abaissement de la courbe de thermoluminescence et c'est pourquoi on a introduit une notation différente pour caractériser l'efficacité de vidage des pièges : $e(I, \lambda)$ et pour $K(T^*, \lambda)$.

Le fait que cet abaissement varie selon les « glow peaks » considérés est aussi un fort argument pour indiquer qu'il y a vidage des pièges.

par l'infra-rouge. A moins d'attacher à chaque piège une espèce de centre particulière — ce qui paraît contraire aux observations faites sur les spectres d'émission —, on ne voit pas comment concilier ces différences avec un bouchage des centres. Si, par contre, les différents « glow peaks » avaient tous été abaissés dans le même rapport, on aurait été amené à exclure le vidage des pièges et à attribuer tout l'abaissement observé à l'effet d'extinction I. R.

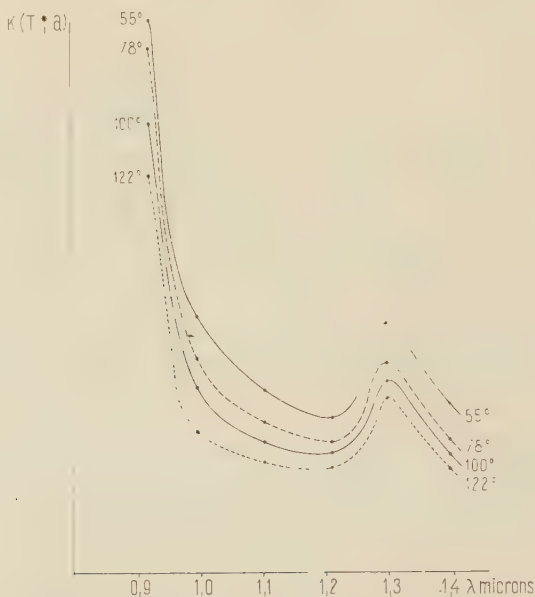


Fig. 21. — Affaissement $K(T^*, \lambda)$ produit par les diverses longueurs d'onde infra-rouges λ sur les différents maxima T^* de la courbe de thermoluminescence. $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$.

On comparera au spectre de stimulation de la figure 8.

Observons pour terminer que si l'effet d'extinction perturbe les résultats obtenus dans ce chapitre, il vient perturber encore plus fortement les spectres de stimulation.

B) $\text{ZnS}(\text{Cu})$. — Bien que ce sulfure soit peu sensible à la stimulation infra-rouge, l'abaissement des courbes de thermoluminescence est au moins égal à celui obtenu sur $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. On a retrouvé le maximum d'action $K(T^*, \lambda)$ à 1,3 μ , coïncidant avec le maximum du spectre de stimulation, la différence d'action selon les profondeurs des pièges (les pièges les plus profonds étant les moins affectés) et comme ci-dessus

on en conclut qu'il y a vraisemblablement effet de vidage des pièges par l'infra-rouge.

Mais la contribution de l'effet d'extinction à l'abaissement observé est certainement très forte.

Ainsi nous ne suivons pas Kallmann quand il suggère qu'il n'y a pas corrélation entre le vidage des pièges et la stimulation I. R., mais nous sommes en accord avec son point de vue quand il considère qu'une des principales différences entre les sulfures sensibles à la stimulation I. R. et ceux qui ne le sont pas est que dans les seconds l'effet d'extinction a une importance beaucoup plus grande (cf. p. 372).

C) $\text{SiO}_3\text{Ca}(\text{Pb}, \text{Mn})$. — Les silicates sont jusqu'à présent des corps phosphorescents beaucoup moins étudiés que les sulfures de zinc, pour lesquels en particulier nous n'avons pas de modèles de pièges à notre disposition, mais ils ont l'avantage de ne pas présenter l'important effet extincteur qui vient perturber les résultats pour ZnS (voir p. 380).

Le silicate n° 92 (qui a la proportion d'activateur la plus faible, en particulier pour le manganèse) présente la distribution de pièges la plus simple. On se reportera à la courbe de thermoluminescence de la figure 18 : on y voit, encore plus nettement que sur les ZnS , combien l'action de l'I. R. est plus forte sur les pièges peu profonds. L'action sur le groupe $T^* = 40^\circ$ est même si forte qu'après irradiation I. R. ce groupe se trouve noyé dans le « glow peak » fourni par le groupe $T^* = 50^\circ$: aussi on n'a pas pu tracer la courbe $K(T^*, \lambda)$ correspondante.

Le maximum du spectre de stimulation (fig. 12) est voisin de 1μ ($0,98 \mu$?) et c'est bien pour cette longueur d'onde que l'abaissement du « glow peak » le plus important est maximum. Il est vraisemblable que ce piège contribue particulièrement à la stimulation.

L'action sur les autres pièges ne paraît pas présenter de maximum à $0,98 \mu$, bien qu'on en soit fort près.

Le silicate n° 131 fournit des résultats plus complexes, aussi bien pour la courbe de thermoluminescence (fig. 17) que pour l'action de l'infra-rouge (fig. 23).

L'abaissement par I. R. des « glow peaks » liés au produit de base, $T^* = 40^\circ$ et 60° , est considérable ; il est maximum pour la même radiation $\lambda = 0,98 \mu$ qui fournit l'action maximum sur les pièges de T^* voisines dans le produit n° 92.

Mais, bien qu'il existe une stimulation encore intense par cette radiation, ce n'est pas elle qui correspond au maximum du spectre de stimulation. Le maximum de ce spectre est à $1,1 \mu$ et ce sont les pièges profonds, $T^* = 120^\circ$ et $T^* = 149^\circ$, qui sont soumis à l'action maximum par cette radiation. Ces pièges semblent liés à l'activateur Mn : il est normal que ce soit eux dont le vidage contribue le plus à la stimulation.

Le comportement du groupe $T^* = 94^\circ$ est intermédiaire.

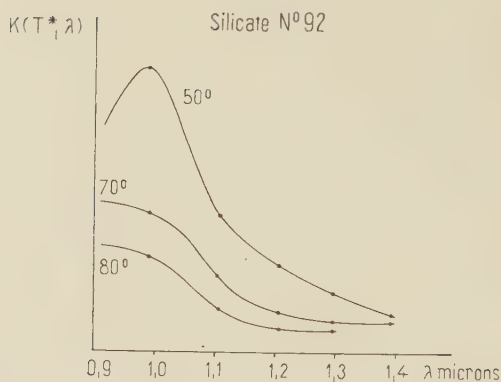


Fig. 22.

Fig. 22 et 23. — Efficacité de vidage des pièges par l'infra-rouge, $K(T^*, \lambda)$, pour les silicates que nous ont fournis MM. Janin et Bernard.

On comparera aux spectres de stimulation des figures 11 et 12.

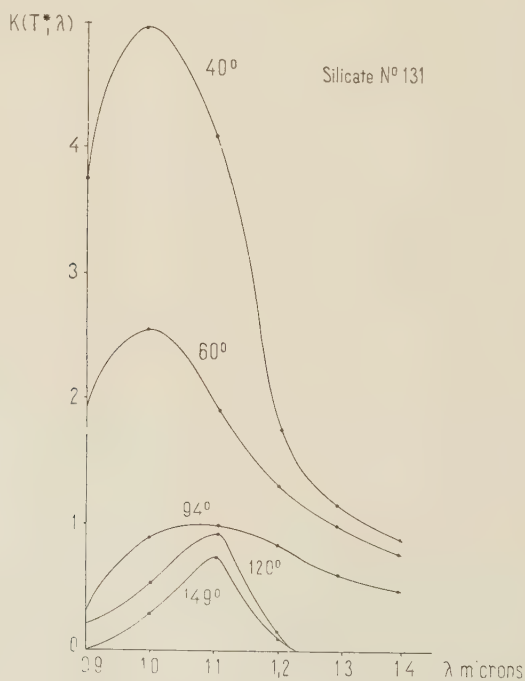


Fig. 23.

Sur la figure 23, on remarquera de plus l'existence d'un seuil d'action I. R. sur les pièges profonds : les radiations 1,3 et 1,4 μ paraissent sans action. Le vidage des pièges de profondeur optique l ne peut être provoqué que par des radiations $h\nu \geq l$.

CHAPITRE IV

Étude de l'abaissement du spectre de stimulation après attente ou chauffage préalable.

Si un déclin prolongé, la thermoluminescence et la stimulation d'un corps phosphorescent par les radiations de grandes longueurs d'onde se traduisent tous également par un vidage des pièges profonds, l'action préalable de l'un quelconque de ces agents doit entraîner une diminution du nombre d'électrons restant capturés et par conséquent de la somme de lumière restant disponible dans le « phosphore » en vue de l'action éventuelle d'un autre de ces trois agents [12] [41].

Dans ce qui précède, on a étudié la baisse de thermoluminescence après déclin ou après stimulation ; dans ce chapitre nous allons étudier la baisse de stimulation après déclin ou après thermoluminescence.

F. Urbach, ainsi qu'Ellickson et Parker, avaient ainsi examiné le spectre de stimulation de SrS ou Sr S Se (Eu, Sm) après différentes durées de déclin (déclin naturel de la phosphorescence ou déclin forcé par infra-rouge) : le spectre s'abaisse dans son ensemble, sans subir de déformation systématique [7].

Sur les sulfures de zinc, j'ai obtenu le même résultat.

Ce comportement contraste avec la déformation de la courbe de thermoluminescence après déclin (Garlick [17]). Bien que l'I. R. vide les pièges, la forme du spectre de stimulation n'est pas commandée par la distribution des pièges pleins, mais par un autre facteur.

Dans SrS(Eu, Sm), ce résultat s'explique aisément : l'infra-rouge vide des pièges profonds liés au samarium (1,2 eV). Lors du déclin naturel de la phosphorescence, ces pièges ne se vident guère ; mais les autres pièges moins profonds se vident et les électrons qui en sont libérés viennent boucher les centres (l'extinction I. R. ou par activation thermique entraîne aussi le remplissage d'un certain nombre de centres). La stimulation est ainsi commandée, non seulement par le nombre des pièges samarium, mais par le nombre de centres luminogènes restant disponibles pour accueillir les électrons issus de ces pièges : c'est ce deuxième facteur qui entraîne la baisse de la stimulation après déclin naturel. Quant à la baisse sans déformation du spectre de stimulation

après déclin forcé par I. R. — où cette fois il y a vidage des pièges samarium —, elle paraît indiquer que la largeur du spectre n'est pas due à l'existence de plusieurs pièges samarium de profondeurs différentes, mais à un niveau unique qui se trouve élargi par suite de l'interaction avec le réseau cristallin.

Dans $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, la forme du spectre de stimulation paraît commandée par l'absorption de l'infra-rouge, le transfert vers les électrons piégés n'intervenant qu'ensuite (cf. conclusion).

Abaissement du spectre de stimulation après chauffage préalable. — Le sulfure de zinc ayant été excité à saturation au Wood est placé pendant une durée t sur un bloc de cuivre qui se trouve depuis plusieurs heures dans une étuve à température fixe T . Au bout de ce temps t , la plaquette portant le sulfure est sortie de l'étuve, placée dans une enceinte obscure à température ordinaire ; on la laisse refroidir et l'on pratique enfin la stimulation I. R., 2 heures après la fin de l'excitation.

L'intensité de stimulation I_λ (fig. 3) était alors mesurée au multiplicateur EMI, le réseau concave de Rowland étant utilisé comme monochromateur dans les conditions décrites au chapitre premier.

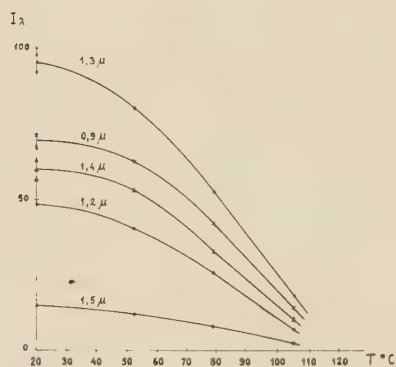


Fig. 24. — Intensité de stimulation I_λ obtenue sur $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ après 5 minutes de chauffage à la température T , pour les diverses longueurs d'onde λ .

1° EXPÉRIENCES SUR $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$. — A) Dans une première série d'expériences, la durée de chauffe a été constamment $t = 5$ minutes ; on a fait varier la température T à laquelle avait été portée la plaquette.

La figure 24 indique les résultats obtenus.

La courbe I_λ pour $\lambda = 1,3$ (radiation qui correspond au maximum du spectre de stimulation) indique la hauteur du spectre de stimulation ; les

autres courbes I_λ (qu'il n'était pas nécessaire dans ces expériences de corriger en tenant compte des différences d'énergie incidente selon les λ) sont superposables à la première par une simple multiplication des ordonnées, ce qui traduit le fait annoncé plus haut : le spectre de stimulation se trouve abaissé *sans déformation*.

Au-delà d'une certaine température, environ 120° C, si $t = 5$ minutes aucune stimulation n'apparaît plus dans la bande à 1,3 μ .

Ce résultat est curieux car à 120° C la thermoluminescence est loin d'être éteinte, comme on le voit sur la courbe de la figure 16. La raison pour laquelle la stimulation est impossible *n'est pas* le vidage des pièges au cours de l'échauffement.

On vérifie d'ailleurs que si, après ce chauffage de 5 minutes à 120°, on laisse refroidir le sulfure dans l'obscurité, on observe à nouveau une thermoluminescence si on le porte à plus de 120°.

Après ce chauffage, le sulfure n'est plus stimuable par 1,3 μ , mais il l'est encore par les radiations *rouges* : ceci est en accord avec un résultat de Garlick, Bull et Mason [6] d'après lequel il faut avoir chauffé les ZnS(Cu, Pb) à 300° C environ pour que toute stimulation par $\lambda = 0,8 \mu$ disparaisse dans le phosphore une fois ramené à la température ordinaire.

A notre avis, les radiations de la bande 0,6-0,8 μ agissent sur des niveaux beaucoup plus profonds que les pièges pour lesquels le mécanisme de la stimulation est tout différent : il s'agit peut-être d'une action directe sur ces niveaux.

Nous admettons que le « système » qui absorbe l'infra-rouge à 1,3 μ (sur lequel nous ne ferons aucune hypothèse avant d'être parvenus à la conclusion de ce travail) se vide en 5 minutes à 120° C. Il n'est donc plus capable de transférer son énergie aux pièges, de les vider et de déterminer la stimulation.

Nous avons donc posé que l'intensité de stimulation $I_\lambda(t, T)$, après un temps t de chauffe à la température T , est de la forme :

$$(1) \quad I_\lambda(t, T) = I_\lambda(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right)$$

$\tau(T)$ étant la vie moyenne de ce système à l'état excité lorsque la température est T . Cette formule comme on le verra n'est pas rigoureuse sur un grand intervalle de temps t , mais nous pouvons l'utiliser pour avoir quelques idées sur les caractéristiques du niveau postulé.

La vie $\tau(T)$ est elle-même posée de la forme :

$$(2) \quad \frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

On trouve que l'ensemble des deux relations (1) et (2) représente très bien la courbe I_λ ($\lambda = 1,3 \mu$) de la figure 24, en posant :

$$\begin{array}{ll} t = 5 \text{ minutes} & I_\lambda(0) = 100 \\ s = 10^{3.06} \text{ sec}^{-1} & E = 0,4 \text{ eV.} \end{array}$$

Les autres courbes I_λ , qui se déduisent de la première par une simple multiplication des ordonnées, s'obtiennent évidemment avec les mêmes valeurs de t , s et E , en changeant simplement $I_\lambda(0)$.

La valeur de $s \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ n'est pas du tout de l'ordre de grandeur auquel nous ont habitués les pièges dans ZnS(Cu), pour les-

quels $s \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$: il s'en faut d'un facteur 10^6 . Ceci montre que « le système qui absorbe l'infra-rouge » n'appartient pas à cette catégorie de niveaux.

B) Dans d'autres expériences, on a maintenu la plaquette de sulfure à une température déterminée T pendant des durées variables t . On a constaté que le déclin de I_λ avec t est à peu près exponentiel en accord avec (I).

2° EXPÉRIENCES SUR $\text{ZnS}(\text{Cu})$. — *La stimulation infra-rouge de $\text{ZnS}(\text{Cu})$ s'éteint plus facilement que celle de $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$: il suffit d'un chauffage de 2,40 min à 90°C pour qu'aucune stimulation n'apparaisse plus dans la bande à $1,3 \mu$ (le sulfure est par contre encore stimulable par les radiations rouges, une fois refroidi, et susceptible de montrer de la thermoluminescence lors d'un nouvel échauffement).* Les résultats se laissent décrire par un réseau de courbes analogue à celui de la figure 24. Nous ne le reproduirons pas ici.

Abaissement du spectre de stimulation après une durée t de déclin spontané, à la température ordinaire. — On effectuait l'excitation du sulfure au Wood comme ci-dessus, maintenait la plaquette sur laquelle il est fixé à la température de 18°C , dans l'obscurité, pendant un temps t ; à ce moment on traçait le spectre de stimulation.

Ici encore, toutes les I_λ déclinaient parallèlement ; autrement dit, le spectre s'abaissait sans se déformer. En particulier, cela semble être le cas de $I_\lambda = 0,9 \mu$, qui pourtant appartient à la bande de stimulation dont le maximum est dans le rouge et non à la bande autour de $1,3 \mu$, dont font partie les autres longueurs d'onde utilisées.

Le début du déclin des I_λ était exponentiel, comme ci-dessus en B. Puis il se ralentissait.

CONCLUSIONS

1° **Du point de vue des appareils**, ce travail illustre les conceptions de P. Jacquinot, R. Chabbal et collaborateurs, selon lesquelles les appareils dispersifs suivants :

prismes, réseaux, filtres interférentiels

qui sont ainsi classés dans l'ordre des dispersions croissantes sont également rangés dans l'ordre des luminosités croissantes [23] :

— Les monochromateurs à prismes n'avaient pas permis d'étudier le spectre de stimulation des ZnS (non sensibilisés à l'infra-rouge) à

température ordinaire ; malgré les travaux de Lenard, ces corps étaient parfois donnés dans la littérature comme insensibles à l'I. R. dans ces conditions.

— L'emploi d'un réseau concave de Rowland a permis de tracer aisément ce spectre (chap. I^{er}), mais l'énergie incidente infra-rouge était encore insuffisante pour provoquer un abaissement notable des courbes de thermoluminescence.

— Avec les filtres interférentiels pour I. R., cet abaissement est devenu très important, ce qui en a permis l'étude quantitative (chap. III).

2° Essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux. —

Rappelons d'abord les phénomènes obtenus dans les $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$ où, à la suite des travaux de nombreux chercheurs (Urbach, B. O'Brien, Ellickson et Parker [7], plus récemment Keller, Mapes, Cheroff et Pettit [27] et bien d'autres), on paraît disposer d'une interprétation assez cohérente de l'ensemble des effets observés.

Le samarium, activateur secondaire ou *sensibilisateur*, introduit des pièges profonds. Keller et collaborateurs identifient le Sm^{+++} ayant capté un électron piégé à Sm^{++} . L'infra-rouge vide ce niveau, amène l'électron dans un état excité qui serait d'après Keller la bande de conductibilité du SrS ; il y a ensuite chute de cet électron dans le centre Eu^{+++} , avec recombinaison radiative et par suite émission de l'euporium, *activateur principal*.

Le maximum du spectre de stimulation est à $1,02 \mu$ (1,20 eV) ; l'introduction du samarium dans un $\text{SrS}(\text{Eu})$ entraîne par ailleurs l'apparition sur la courbe de thermoluminescence d'un « glow peak » vers 650°K : l'hypothèse suivant laquelle le samarium introduit des pièges profonds est bien fondée.

Les profondeurs optique et thermique sont remarquablement voisines en ce cas, ce qui est vraisemblablement dû à la nature des activateurs employés (excitation des couches internes).

Le $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ paraît se comporter d'une manière analogue, bien que le niveau Sm^{++} n'apparaisse pas sur la courbe de thermoluminescence (F. Urbach [7]) : l'extinction thermique (libération de trous dans la bande de valence) masque le pic attendu à 650°K .

Dans $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm})$ comme dans $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$, la stimulabilité apparaît avec l'introduction du samarium et le spectre de stimulation est bien caractéristique de celui-ci : il ne dépend pratiquement pas de l'activateur principal.

Dans $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, il est tentant de proposer un mécanisme de sensibilisation analogue.

Le plomb introduirait un niveau profond, vidé par l'infra-rouge.

L'électron issu de ce niveau tomberait dans les centres luminogènes, d'où la stimulation.

On a effectivement aperçu (fig. 16) un petit accident sur la courbe de thermoluminescence de $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$, vers $150^{\circ}\text{--}160^{\circ}\text{C}$, alors que pour le $\text{ZnS}(\text{Cu})$ préparé dans des conditions identiques mais exempt de plomb la même courbe s'arrêtait un peu en dessous de 150° . Notons tout de suite que ce serait là faire jouer un bien grand rôle à un bien petit « glow peak ».

Mais, si le plomb est bien responsable de la sensibilisation à l'I. R. des $\text{ZnS}(\text{Cu})$, contrairement au samarium dans les sulfures précédents il ne détermine pas la forme du spectre de stimulation qui est la même que pour $\text{ZnS}(\text{Cu})$.

Le plomb dans les $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$ joue donc un rôle différent de celui du samarium dans les $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$.

On peut alors songer à expliquer le rôle sensibilisateur du plomb au moyen d'une modification de l'hypothèse précédente :

Le plomb introduirait un niveau absorbant l'I. R. ; ce niveau une fois excité pourrait transférer son énergie aux pièges du cuivre et les vider. Les électrons ainsi libérés fourniraient l'émission stimulée.

Du point de vue qualitatif, ceci est plus satisfaisant que l'idée précédente. Mais du point de vue quantitatif, on rencontre bien des difficultés.

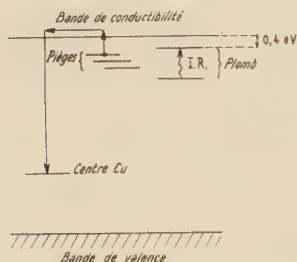


Fig. 25. — Mécanisme possible pour la stimulation dans les $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Pb})$.

L'I. R. serait absorbé par un niveau lié au plomb ; ce niveau, une fois excité, pourrait, soit transférer son énergie aux pièges cuivre, soit se vider par activation thermique dans la bande de conductibilité. Dans le premier cas il y aurait stimulation ; dans le second elle serait éteinte.

On explique par là les formes de courbes d'efficacité de vidage des pièges, trouvés au chapitre III : la radiation $1,3\ \mu$ correspondrait à l'énergie de la transition entre l'état fondamental et l'état excité de ce niveau.

On explique également bien les résultats du chapitre IV : quand ce niveau s'est vidé dans la bande de conductibilité, la stimulation n'est plus possible. Ceci nous amène à placer l'état excité du niveau en question à $0,4\ \text{eV}$ en dessous de la bande de conductibilité.

A première vue, cette hypothèse est donc séduisante : objections :

— La forme du spectre de stimulation est indépendante du plomb : il nous faudrait admettre que l'énergie de la transition absorbant l'I. R. ne dépend pas du plomb, mais celui-ci augmenterait considérablement la section efficace d'absorption des photons I. R. Par quel mécanisme ? La difficulté d'expliquer la stimulation n'est que déplacée.

— Au niveau ainsi postulé, à 0,4 eV de profondeur, devrait correspondre un « glow peak » sur la courbe de thermoluminescence. On songe immédiatement à l'associer à celui indiqué précédemment, $T^* \sim 150^\circ\text{--}160^\circ\text{C}$. Mais le calcul (cf. tableau II) montre que la température de thermoluminescence correspondant à :

$$s = 10^{3,06} \text{ sec}^{-1} \quad \beta = 0,114/\text{sec} \quad E = 0,4 \text{ eV}$$

devrait se trouver à $T^* = 45^\circ\text{C}$.

Nous ne rejetons pas absolument cette deuxième hypothèse (alors qu'on est vraisemblablement fondé à rejeter celle d'un vidage de niveaux Pb par l'I. R.), mais nous préférons celle qui va être exposée maintenant.

Nous allons supposer que l'absorption de l'infra-rouge s'effectue dans le réseau ZnS (c'est d'ailleurs là une suggestion déjà ancienne de Fonda [14]) et plus précisément qu'elle amène les ions soufre sur le niveau métastable ⁽¹⁾ qui joue un si grand rôle dans les effets d'extinction de la luminescence et de l'électrophotoluminescence (on se reportera à l'introduction, p. 368 et en particulier à la figure 4). L'introduction de ce niveau métastable avait été rendue nécessaire pour rendre compte des effets « par échelons » (M. Curie [11]), aussi bien lors de l'excitation que lors de l'extinction.

La hauteur de ce niveau métastable au-dessus de la bande de valence du soufre est de 0,96 eV, correspondant à la longueur d'onde moyenne absorbée 1,3 μ .

Ce niveau a une certaine largeur du fait de l'interaction avec le réseau cristallin (états différents de vibration).

Une fois le sulfure excité sur ce niveau, deux phénomènes peuvent se produire :

a) Un transfert d'énergie sur les pièges, amenant la libération des électrons piégés et la stimulation. Notons à ce propos que la probabilité de transfert depuis un niveau métastable (probabilité relative) est d'une manière générale bien supérieure à la probabilité de transfert depuis un niveau qui se désexcite spontanément par retombée de l'électron excité sur le niveau fondamental.

⁽¹⁾ Peut-être revient-il au même de dire en employant le langage de la théorie des bandes : la bande de valence serait dégénérée et l'absorption de l'I. R. 1,3 μ s'effectuerait par une transition intrabande.

b) Une activation thermique venant boucher les centres amenant l'extinction par l'infra-rouge de la bande à $1,3 \mu$.

Cette hypothèse suppose naturellement confirmé le fait que le maximum de la bande de stimulation comme celui de la bande d'extinction ont lieu tous deux pour la même longueur d'onde $1,3 \mu$. Ce fait, qui paraît actuellement admis par beaucoup d'auteurs, est le principal appui à l'hypothèse proposée ici.

Il ne serait pas impossible qu'il y ait de légères variations dans l'énergie de cette transition selon que le niveau soufre soit celui d'un ion quelconque dans le réseau, ou bien d'un ion voisin d'un centre : peut-être l'explication des deux bandes de stimulation voisines, à $1,2 \mu$ et $1,3 \mu$ trouvées par Garlick et Mason [18] reposerait sur cette interaction entre le niveau métastable et le centre. Mais il est encore prématuré d'aborder ce point. Nous ne traitons que de la bande à $1,3 \mu$ des ZnS, seule présente à température ordinaire.

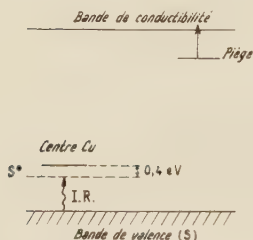


Fig. 26. — Mécanisme possible de la stimulation des ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Pb) rendant compte simultanément de l'effet d'extinction.

L'infra-rouge à $1,3 \mu$ amènerait les électrons depuis la bande de valence jusque sur le niveau métastable S^* , depuis lequel un transfert aurait lieu vers les pièges (stimulation) ou une activation thermique venant boucher les centres (extinction).

Par une élévation de température, on amène dans le centre l'électron excité sur le niveau métastable (d'où l'extinction, mais du même coup on empêche le transfert vers les électrons piégés de se produire.

Nous avons effectivement trouvé pour l'abaissement du spectre de stimulation après chauffage la même énergie d'activation $E \sim 0,4 \text{ eV}$ qui résulte des études sur l'extinction par I. R. de Broser et Warminsky [3] sur ZnS, de Bube [5] et Tutihasi [42] sur CdS.

Ainsi l'hypothèse faite rend compte à la fois :

- de la similitude des spectres de stimulation et d'extinction ;
- des énergies d'activation thermique impliquées dans ces deux effets ;
- du maximum d'efficacité de vidage de tous les pièges par la radiation $1,3 \mu$;
- et enfin de la similitude des spectres de stimulation de ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Pb). On prévoit même que le spectre de stimulation de ZnS « non activé » serait le même si l'on parvenait à l'observer.

Il reste à rendre compte du rôle du plomb comme sensibilisateur de la stimulation.

Nous y parvenons dans le cadre de l'hypothèse faite en adoptant les idées développées par H. Kallmann (cf. p. 372). Le plomb, activateur peu efficace dans les conditions normales, se trouve vidé par les trous que libère l'irradiation I. R. : on suppose qu'il introduit alors une probabilité de recombinaison radiative très élevée (grande section efficace de capture d'électrons ?) [25].

D'après Fonda, le spectre d'émission du ZnS(Pb), qui comprend principalement une très large bande dans le bleu vert (maximum à $0,5 \mu$) est pratiquement le seul observé lors de l'émission stimulée des ZnS(Cu, Pb) [14] [15].

En accord avec l'idée de Kallmann selon laquelle les sulfures de zinc les plus sensibles à l'infra-rouge sont ceux pour lesquels il y a le moins de rentrées sans émission, j'ai observé (p. 394) que l'efficacité de vidage des pièges était au moins aussi forte sur ZnS(Cu) que sur ZnS(Cu, Pb), bien que la stimulation en résultant soit beaucoup plus faible.

Dans les SrS(Eu, Sm) et SrS(Ce, Sm), les phénomènes sont différents ; le samarium y produit un grand nombre de pièges profonds vidés par l'infra-rouge : on a alors un torrent d'électrons de conductibilité, provoquant une stimulation bien plus intense que sur les ZnS, même sensibilisés à l'infra-rouge (1).

(1) Sur les *silicates*, l'absence de schéma des niveaux d'énergie nous interdit de tenter une telle discussion : aussi nous nous bornerons à ce sujet aux conclusions énoncées au chapitre III (p. 395).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. BERNARD. — *Rapport d'activité sur le travail effectué au Laboratoire de M. le Pr J. Janin*, 1952.
- [2] P. BRAUER. — *Naturwiss.*, 1944, **32**, 32; *Zeits. Naturforsch.*, 1947, **2 a**, 238.
- [3] I. BROSER et R. BROSER-WARMINSKY. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 791.
- [4] P. F. BROWNE. — *J. of Electronics*, 1956, **2**, 11-12.
- [5] R. H. BUBE. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1105.
- [6] C. BULL et D. E. MASON. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 90.
- [7] *Cornell Symposium*, New York, Wiley, 1948, et notamment les articles suivants :
 B. O'BRIEN, 141.
 R. T. ELLICKSON et W. L. PARKER, 327.
 D. PEARLMAN, N. R. NAIL et F. URBACH, 358.
 F. URBACH, 115.
 F. URBACH, H. HEMMENDINGER et D. PEARLMAN, 279.
- [8] D. CURIE. — *J. Phys.*, 1957, **18**, 214.
- [9] D. CURIE et G. CURIE. — *J. Phys.*, 1955, **16**, 199.
- [10] G. CURIE. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 663.

- [11] M. CURIE. — *Fluorescence et Phosphorescence*. Hermann, Paris, 1946, 130-138.
- [12] G. DESTRIAU. — *Comptes Rendus*, 1940, **211**, 555.
- [13] J. J. DROPKIN. — *Brooklyn Report*, 1954.
- [14] G. R. FONDA. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1946, **36**, 352, 382.
- [15] G. F. J. GARLICK. — *Luminescent Materials*. Oxford University Press, 1949, 161.
- [16] G. F. J. GARLICK. — *Cornell Symposium*, 87.
- [17] G. F. J. GARLICK et A. F. GIBSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **15**, 151.
- [18] G. F. J. GARLICK et D. E. MASON. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 90.
- [19] G. F. J. GARLICK et M. H. F. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 40.
- [20] J. L. GILLSON. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, 341.
- [21] R. GOURDIOLE. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1951.
- [22] R. G. GREENLER. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 788; 1957, **47**, 130.
- [23] P. JACQUINOT. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, 761; 1955, **38**, 471.
- [24] P. D. JOHNSON et F. E. WILLIAMS. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 125.
- [25] H. P. KALLMANN. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 787; *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1473.
- [26] L. M. KATZ et R. E. SOLOMONIUK. — *Dokl. Akad. Nauk*, 1939, **34**, 682.
- [27] S. P. KELLER, J. E. MAPES et G. CHEROFF. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 663.
S. P. KELLER et G. D. PETTIT. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1533.
- [28] J. LAMBE et C. C. KLINK. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 663.
- [29] K. LEHOVEC. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 253.
- [30] N. F. MOTT et R. W. GURNEY. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Oxford University Press, 1948, 161.
- [31] J. B. MERRILL et J. H. SCHULMAN. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, **38**, 471.
- [32] K. I. NAKAMURA. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1955, **10**, 715.
- [33] I. PARFIANOVITCH. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1957, **21**, 589; *Columbia Technical Translations*, 1958, **21**, 582.
- [34] H. D. POLSTER. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**, 21.
- [35] P. PRINGSHEIM. — *Fluorescence and Phosphorescence*, New York, Interscience Pub., 1949, 545-556.
- [36] J. T. RANDALL. — *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 2.
- [37] J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 365.
- [38] K. K. REBANE. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1957, **21**, 546; *Columbia Technical Translations*, 1958, **21**, 542.
- [39] N. RIEHL et H. ORTMANN. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 620.
- [40] J. ROUX. — *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2492; *Thèse Paris*, 1955.
- [41] I. T. STEINBERGER, E. A. BRAUN et E. ALEXANDER. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 133.
- [42] S. TUTHASI. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1956, **46**, 443.
- [43] F. URBACH. — *Wiener Ber.*, 1930, **11 a**, 439, 363; *Cornell Symposium*, 127.
- [44] H. D. VASILEFF. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 603; 1955, **97**, 891.
- [45] F. VIGEAN et D. CURIE. — *Comptes Rendus*, 1951, **232**, 955.
- [46] G. C. WALLICK. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 375.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Tcherenkov.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juin 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

